ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. А. БЛОХИН и В. П. САЧЕНКО

ШИРИНЫ ВНУТРЕННИХ УРОВНЕЙ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПО ЭНЕРГИЯМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Рентгеновские спектры испускания и поглощения позволяют непосредственно находить распределение плотности электронных состояний по энергиям (точнее, величину $N(E) \cdot P(E)$, где $N(E)$ — плотность состояний, а $P(E)$ — вероятность перехода).

Как показано в ряде работ одним из авторов [1—3], для нахождения действительного вида функции $N(E)$ рентгеновские спектры необходимо «исправлять» на искажения, вносимые конечной шириной внутреннего уровня, участвующего в переходе (в частности, K-уровня). Для применения метода исправления [1—3] необходимо знать форму и ширину внутреннего уровня. Многочисленные экспериментальные и теоретические данные указывают на то, что форма K-уровней — дисперсионная, по крайней мере у непереходных элементов. Это следует хотя бы из того, что форму $K\alpha_{1,2}$-линий непереходных элементов можно считать дисперсионной (см., например, [4, 5]). Метод исправления рентгеновских спектров [1—3] разработан, в частности, для такой формы внутреннего уровня. Ширины внутренних уровней известны для весьма малого числа элементов. Сводка известных экспериментальных данных по ширинам K-уровня [6—12] приведена в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные значения ширин K-уровня

Элемент	γ, eV	Элемент	γ, eV	Элемент	γ, eV
12 Mg	0,5	27 Co	1,5	36 Kr	2,07
13 Al	0,35	28 Ni	1,9	47 Ag	8,0
18 Ar	0,58	29 Cu	1,3	74 W	37
19 K	0,73	30 Zn	1,5	79 Au	62
26 Fe	1,8	31 Ga	1,9		

Ширины уровней, определенные в работе [12] для переходных элементов группы железа, нельзя считать правильными, поскольку K-край поглощения переходных элементов группы железа имеет сложный характер благодаря незаполненной $3d$-оболочке, которая участвует в поглощении. В этом случае применение метода [13] для определения ширины уровня не оправдано.

В настоящей работе мы попытались определить ширину K-уровней некоторых элементов интерполированием на эти элементы экспериментальных значений ширин K-уровней непереходных элементов из числа помещенных в табл. 1.

Известно, что ширина уровня γ прямо пропорциональна вероятности P выхода атома из данного состояния. Для нахождения закона изменения ширины K-уровня с атомным номером были учтены два существенно раз-

личных типа переходов — радиационные и безрадиационные переходы. Полная вероятность выхода атома из данного состояния складывается из вероятностей радиационного перехода $P_р$ и безрадиационного $P_б$.

Следовательно,

$$\gamma = A(P_р + P_б). \tag{1}$$

Конкретное значение коэффициента A определяется формой уровня. В частности, для дисперсионной формы уровня $A = 6{,}58 \cdot 10^{-16}$ (если γ выражать в электронвольтах, а P — числом переходов в 1 сек). Таким образом, нахождение зависимости ширины уровня от атомного номера сводится к нахождению зависимости от атомного номера вероятностей $P_р$ и $P_б$.

Если учитывать, что атом может выйти из данного состояния различными радиационными и безрадиационными переходами, то вероятности $P_р$ и $P_б$ запишутся в виде сумм

$$P_р = \sum_{|E_k|>|E_n|} P_{kn}, \qquad P_б = \sum_{E|_k|>|E_{nm}|} P_{k,nm},$$

где P_{kn} — вероятность радиационного перехода с уровня k на уровень n, а $P_{k,nm}$ — вероятность безрадиационного перехода с уровня k на уровень двойной ионизации nm.

Для P_{kn} обычный расчет вероятности перехода между двумя состояниями однократной ионизации дает известное соотношение:

$$P_{kn}(Z) \sim Z^4. \tag{2}$$

Следовательно, в этом приближении

$$P_р(Z) \sim Z^4. \tag{2a}$$

Учет экранирующего влияния электронных оболочек на вероятность P_{kn} приводит к несколько отличной от (2) зависимости от Z. Вычисление вероятностей переходов $P_{K,L_{II,III}}$ и $P_{K,M_{II,III}}$, проведенное в приближении Слейтера [14] для волновых функций, по известной формуле

$$P_{kn} = \frac{32\pi e^2 \nu_{kn}^3}{3c^3 h}\left(\sum_{i=1}^{3} |X_{kn}^i|^2\right),$$

где X_{kn}^i — матричный элемент i-той координаты, показало, что эти зависимости хорошо аппроксимируются выражениями:

$$P_{K,L_{II,III}} = BZ^{4{,}53}, \qquad P_{K,M_{II,III}} = CZ^{4{,}83}. \tag{3}$$

Отношение $\varkappa$ этих вероятностей можно также вычислить из экспериментальных данных по относительной интенсивности соответствующих линий [15, 16]. Проведенное сравнение этих отношений, вычисленных теоретически и по экспериментальным данным, показывает удовлетворительное согласие (табл. 2).

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и теоретических значений отношения $\varkappa$ вероятностей переходов, соответствующих линиям $K_{\alpha_{1,2}}$ и $K_{\beta_{1,2}}$

Элемент	29 Cu	47 Ag	79 Au
$\varkappa_{эксп}$	7,3	5,2	4,4
$\varkappa_{теор}$	5,8	5,0	4,2

Поэтому для нахождения зависимости $P_р(Z)$ был применен следующий способ. Для переходов $P_{K,\,L_{II,\,III}}$ бралась вычисленная зависимость (3). Остальные переходы учитывались по экспериментальным данным, полученным из относительных интенсивностей соответствующих линий. Полученная зависимость $P_р(Z)$ хорошо аппроксимируется формулой:

$$P_р = DZ^{4,71}. \tag{4}$$

Вероятность безрадиационных переходов $P_б$ вычислялась для ряда элементов различными авторами и в различных приближениях [17—23]. Общим выводом этих вычислений является слабая зависимость $P_б$ от Z. Вероятность безрадиационных переходов оказалась практически постоянной. Соответствующая этим переходам ширина равна 0,8—0,9 eV. Следует отметить, что в [19] была вычислена вероятность некоторых безрадиационных переходов с учетом релятивистских поправок. Она превосходит примерно в два раза соответствующее нерелятивистское значение в случае Au и в три раза в случае Ag.

Представляло существенный интерес получить для различных элементов значения вероятностей безрадиационных переходов, вычисленных в одном приближении. С этой целью были проведены расчеты вероятности безрадиационных переходов для K-уровня. В качестве волновых функций электронов в атоме брались волновые функции по Слейтеру [14]. Для волновой функции вырванного электрона бралась плоская волна. Результаты вычислений безрадиационной ширины $\gamma_б$ приведены на рис. 1 (кривая *1*). Как видно из рисунка, применение плоской волны в качестве волновой функции непрерывного спектра дает результаты примерно в 1,5 раза бо́льшие, по сравнению с вычислениями [18—23], в которых использовалось точное выражение для волновой функции непрерывной области энергий. Кроме того, в приближении, использованном в данной работе, $P_б$ слабо зависит от Z. Принимая во внимание очень приближенный характер этих расчетов, можно ожидать, что применение вычисленной зависимости $P_б$ от Z не даст удовлетворительных результатов. Действительно, попытки подобрать кривую для $\gamma(Z)$ по формуле (1) так, чтобы она согласовалась с экспериментальными значениями (табл. 1), не дали хороших результатов. Поэтому для нахождения зависимости $\gamma(Z)$ были использованы экспериментальные значения выхода флуоресценции ω для K-уровня.

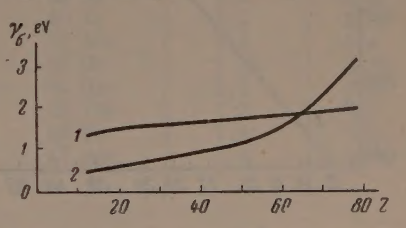


Рис. 1. Зависимость безрадиационной ширины $\gamma_б$ от атомного номера: *1* — получено теоретически, *2* — получено по формуле (4) с использованием экспериментальных значений выхода флуоресценции [26—31]

По определению

$$\omega = \frac{P_р}{P_р + P_б}.$$

Отсюда находилась полная вероятность $P(Z)$ с использованием для $P_р$ зависимости (4).

Произвольность коэффициента в формуле (4) позволяла сдвигать кривую для γ относительно оси ординат до лучшего совпадения с экспериментальными значениями (табл. 1). Подобранный таким образом коэффициент равен $D = 1{,}00 \cdot 10^8$ переходов в секунду. По этой кривой (рис. 2, кривая *2*) были найдены значения γ для различных элементов (табл. 3).

Полученные значения γ для элементов группы железа значительно отличаются от значений, полученных в работе [12]. Верхнюю часть кривой *2* (рис. 2) вплоть до $Z = 30$ можно приближенно аппроксимировать формулой $\gamma \sim Z^4$. На такую зависимость ширин уровней от Z в этой области значе-

ний Z указывают некоторые авторы [24]. В области малых атомных номеров зависимость $\gamma \sim Z^4$ не имеет места. Следовательно, использование этой зависимости для нахождения ширины K-уровня атома Cl, как это было сделано в работе [25], нельзя считать правильным. Используя данные для выхода флуоресценции с K-уровня [26—31] и формулу (4) для $P_р$ с $D = 1{,}00 \cdot 10^8$ переходов в секунду, можно найти кривую $P_б$. Такая кривая приведена на рис. 1 (кривая *2*). Характерным ее отличием от кривой, полученной вычислениями, является резкий подъем в области больших Z. По-видимому, он объясняется релятивистскими эффектами, о которых упоминалось выше.

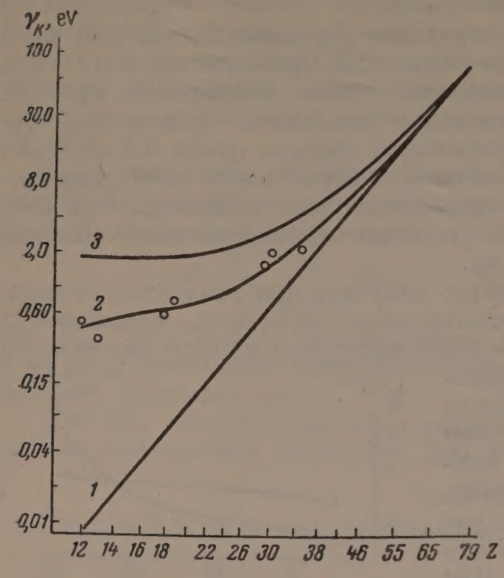


Рис. 2. Зависимость ширин K-уровней от атомного номера. Масштабы по осям — логарифмические: *1* — зависимость радиационной ширины от Z по формуле (4), *2* — окончательная зависимость $\gamma_K(Z)$, полученная с использованием экспериментальных значений выхода флуоресценции [24—29], *3* — зависимость $\gamma_K(Z)$, полученная с использованием формулы (2а) в предположении $P_б = \text{const}\ (Z)$

Некоторые авторы [18, 20—23, 32] отмечают, что зависимость $\omega(Z)$ может быть хорошо аппроксимирована формулой, в которой $P_р(Z) \sim Z^4$, а $P_б(Z) = \text{const}\ (Z)$. Однако в этом случае, как уже отмечалось выше, не удается получить хорошего согласия с экспериментальными данными по ширинам уровней (табл. 1). Кривая *3* рис. 2 построена в предположении $P_б(Z) \sim Z^4$ и $P_б = \text{const}\ (Z)$ таким образом, чтобы значение γ_K для $Z = 79$ совпадало с экспериментальным значением. В этом случае для легких элементов получается резкое расхождение кривой (1,7 eV) с экспериментальными данными (0,6 eV). Если же потребовать совпадения этой кривой с экспериментальными данными для легких элементов, то для $Z = 79$ γ должна равняться 40 eV по сравнению с экспериментальным значением 62 eV. В противоположность этому полученная в нашей работе кривая $\gamma(Z)$ консистентна с двумя рядами независимых экспериментальных данных — шириной уровней и выходом флуоресценции. Поэтому она лучше соответствует истинной зависимости $\gamma(Z)$.

Таблица 3

Значения ширины K-уровня

Элемент	γ, eV	Элемент	γ, eV	Элемент	γ, eV	Элемент	γ, eV
12 Mg	0,44	21 Sc	0,71	30 Zn	1,40	47 Ag	6,28
13 Al	0,48	22 Ti	0,74	31 Ga	1,53	50 Sn	7,98
14 Si	0,51	23 V	0,79	32 Ge	1,67	55 Cs	12,0
15 P	0,54	24 Cr	0,84	34 Se	1,98	60 Nd	17,7
16 S	0,57	25 Mn	0,92	36 Kr	2,37	65 Tb	26
17 Cl	0,60	26 Fe	1,00	38 Sr	2,82	70 Yb	36
18 Ar	0,63	27 Co	1,09	40 Zr	3,55	75 Re	48
19 K	0,65	28 Ni	1,19	42 Mo	4,10	79 Au	61
20 Ca	0,68	29 Cu	1,30	45 Rh	5,38		

По ширинам $K_{\alpha_{1,2}}$-линий при известной ширине K-уровней можно вычислить ширину L_{II}- и L_{III}-уровней. Однако данные по ширинам $K_{\alpha_{1,2}}$-линий [33—38] различаются способом введения поправки на искажение двукристального спектрометра. Для получения единообразных данных мы приняли вслед за [39], что для наиболее совершенных кристаллов следует вводить поправку на искажения кристаллов по линейному закону, и в соответствии с этим пересчитали данные [33—38]. Полученные значения ширин $K_{\alpha_{1,2}}$-линий приведены в табл. 4. По этим значениям были вычислены ширины L_{II}- и L_{III}-уровней (табл. 5).

Таблица 4

Значения ширин K_{α_1}- и K_{α_2}-линий

Элемент	$\gamma_{K\alpha_1}$, eV	$\gamma_{K\alpha_2}$, eV	Элемент	$\gamma_{K\alpha_1}$, eV	$\gamma_{K\alpha_2}$, eV
22 Ti	1,38	1,90	32 Ge	2,73	2,94
23 V	1,58	2,21	38 Sr	4,5	4,6
24 Cr	1,96	2,43	40 Zr	5,2	5,4
25 Mn	2,46	2,96	41 Nb	5,8	5,4
26 Fe	2,65	3,00	42 Mo	5,86	6,18
27 Co	2,45	3,12	44 Ru	6,8	6,7
28 Ni	2,26	3,03	45 Rh	7,3	7,2
29 Cu	2,31	3,21	46 Pd	7,8	7,9
30 Zn	2,44	2,90	47 Ag	8,6	8,7
31 Ga	2,40	2,55			

Таблица 5

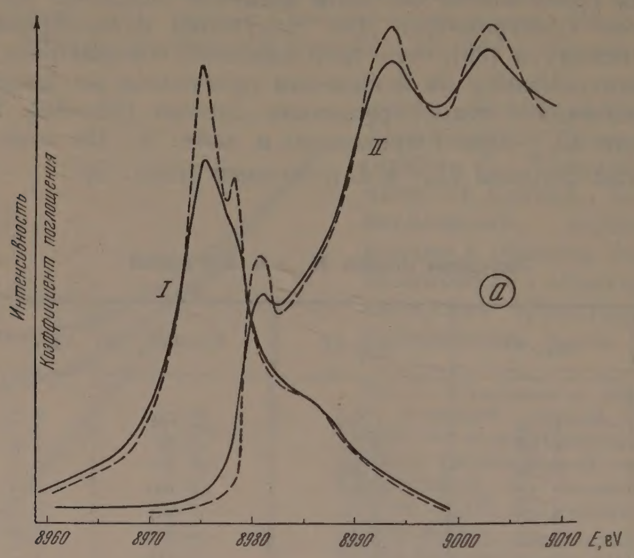
Значения ширин L_{II}- и L_{III}-уровней

Элемент	$\gamma_{L_{III}}$, eV	$\gamma_{L_{II}}$, eV	Элемент	$\gamma_{L_{III}}$, eV	$\gamma_{L_{II}}$, eV
22 Ti	0,64	1,16	32 Ge	1,06	1,27
23 V	0,79	1,42	38 Sr	1,68	1,78
24 Cr	1,12	1,59	40 Zr	1,85	2,05
25 Mn	1,54	2,04	41 Nb	2,09	1,69
26 Fe	1,65	2,00	42 Mo	1,76	2,08
27 Co	1,36	2,03	44 Ru	1,94	1,84
28 Ni	1,07	1,84	45 Rh	1,92	1,82
29 Cu	1,01	1,91	46 Pd	1,99	1,89
30 Zn	1,04	1,50	47 Ag	2,32	2,42
31 Ga	0,87	1,02			

Поскольку $K_{\alpha_{1,2}}$-линии для элементов переходной группы железа асимметричны, введение линейной поправки на искажение кристаллами для этих линий не оправдано. Кроме того, в этом случае ширины L_{II}- и L_{III}-уровней нельзя находить как разность ширин $K_{\alpha_{1,2}}$-линий и K-уровня. Поэтому данные по ширинам L-уровней этих элементов (табл. 5) являются лишь первым приближением.

Используя найденные значения ширин K-уровня, K-спектры переходных элементов Cu, Ni, Co и Fe, полученные двукристальным спектрометром и приведенные в работе [12], были исправлены на искажения, вносимые конечной шириной K-уровня (рис. 3). Исправление сказалось в увеличении наклонов кривых, особенно коротковолновой стороны K_{β_5} и начальной части K-края поглощения. Более отчетливо выявился перегиб после этой области, особенно для Cu. Интерпретация полученных кри-

вых еще не может быть дана однозначно. Начальный участок K-края поглощения у Cu и Ni вряд ли можно интерпретировать как переходы в $3d$-полосу [40, 41].



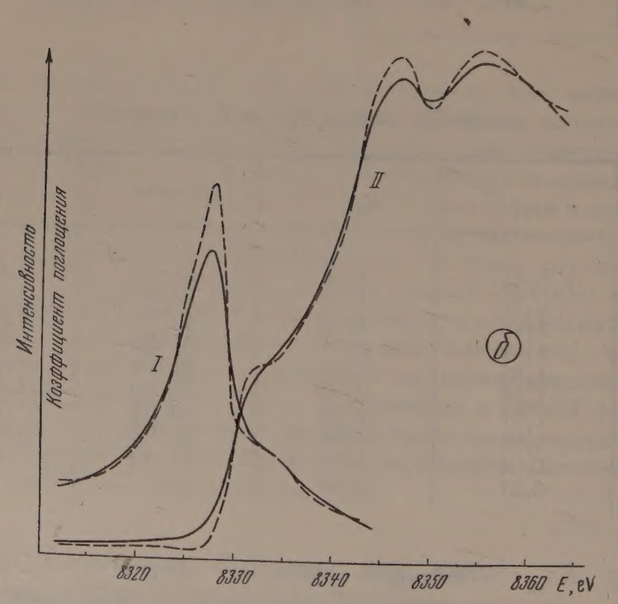


Рис. 3. Результаты обработки K-спектров: I — испускания и II — поглощения. Сплошные кривые — экспериментальные [12], пунктир — исправленные: *а* — Cu, *б* — Ni

Наиболее приемлемой является интерпретация Бимана и Фридмана [12], которые исходят не из тех или иных представлений об отдельных s-, p- и т. п. полосах, соответствующих уровням свободного атома, а из действительной кривой для плотности состояний [42] (рис. 4). Длинноволновый участок K-края поглощения Cu интерпретируется как переходы электронов в незаполненную часть $4s$-полосы, в средней части которой

Рис. 3. Результаты обработки K-спектров: I — испускания и II — поглощения. Сплошные кривые — экспериментальные [12], пунктир — исправленные: *в* — Co, *г* — Fe

имеется значительная примесь p-состояний. Поскольку в точке M (конец $4s$-полосы) как плотность состояний, так и примесь p-функции падают, на спектре поглощения получается перегиб. С уменьшением атомного номера перекрытие $4s$- и $4p$-полос увеличивается, что приводит к размытию перегиба (рис. 3, *б*). Из рис. 3, *а* видно, что линия Cu K_{β_5} имеет два максимума.

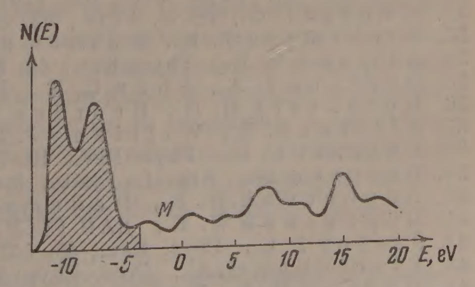


Рис. 4. Распределение плотности электронных состояний по энергиям для меди [42]

По Биману и Фридману, левый максимум соответствует переходам с левого максимума кривой плотности состояний (рис. 4), в котором имеется некоторая примесь p-состояний. Коротковолновый максимум K_{β_5} интерпретируется как переходы с заполненной части $4s$-полосы со зна-

чительной примесью p-состояний. Кроме того, чистые квадрупольные переходы с $3d$-полосы могут вносить свою долю в интенсивность K_{β_5}. По данным [43], у Ni $3d$-полоса в ферромагнитном состоянии заполнена только до второго максимума. Это объясняет отсутствие расщепления K_{β_5}-линии у Ni. У элементов с незаполненной $3d$-оболочкой можно ожидать флюктуацию на кривой K-поглощения, связанную с квадрупольными переходами в $3d$-оболочку. Однако вследствие малой вероятности квадрупольных переходов и относительно большой ширины d-полосы, эти переходы не обнаруживаются на спектрах поглощения чистых металлов. Напротив, у некоторых соединений переходных металлов $3d$-полоса расщепляется на заполненную и незаполненную полосы; плотность состояний в каждой из них значительно растет. Поэтому у этих соединений переходы, связанные с $3d$-полосой, наблюдаются не только на спектрах испускания, но и на спектрах поглощения [44].

Ростовский гос. университет

Цитированная литература

1. Блохин М. А., ДАН СССР, 107, 33 (1956).
2. Блохин М. А., ДАН СССР, 107, 229 (1956).
3. Блохин М. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 142 (1956).
4. Вайнштейн Э. Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. — Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
5. Richtmyer F. K., Barnes S., Phys. Rev., 46, 352 (1934).
6. Munier J. H., Bearden J. A., Shaw C. H., Phys. Rev., 58, 357 (1940).
7. Parratt L. G., Phys. Rev. 56, 295 (1939).
8. Platt J. B., Phys. Rev., 69, 337 (1946).
9. Shaw C. H., Phys. Rev., 57, 876 (1940).
10. Parratt L. G., Phys. Rev., 54, 99 (1938).
11. Parratt L. G., Hempstead C. F., Phys. Rev., 94, 1593 (1954).
12. Beeman W. W., Friedman H., Phys. Rev., 56, 392 (1939).
13. Richtmyer F. K., Barnes S. W., Ramberg E., Phys. Rev., 46, 843 (1934).
14. Slater J. C., Phys. Rev., 36, 57 (1930).
15. Williams J. H., Phys. Rev., 44, 146 (1933).
16. Beckman O., Arkiv f. Fysik, 9, 495 (1955).
17. Ramberg E., Richtmyer F. K., Phys. Rev., 51, 913 (1937).
18. Burhop E. H. S., Proc. Roy. Soc., 148A, 272 (1935).
19. Massey H. S. W., Burhop E. H. S., Proc. Roy. Soc., 153A, 661 (1936).
20. Pincherle L., Atti Accad. Lincei, 20, 29 (1934).
21. Pincherle L., Nuovo Cimento, 12, 81 (1935).
22. Pincherle L., Nuovo Cimento, 12, 162 (1935).
23. Pincherle L., Physica, 2, 596 (1935).
24. Zinn W. H., Phys. Rev., 46, 659 (1934).
25. Parratt L. G., Jossem E. L., Phys. Rev., 97, 916 (1955).
26. Broyles C. D., Thomas D. A., Haynes S. K., Phys. Rev., 89, 715 (1953).
27. Gray P. R., Phys. Rev., 101, 1306 (1956).
28. Harrison G. R., Crowford R. C., Hopkins J. I., Phys. Rev., 100, 841 (1955).
29. Heintze J., ZS. f. Phys., 143, 153 (1955).
30. Roos C. E., Phys. Rev., 93, 401 (1954).
31. Roos C. E., Phys. Rev., 100, 1267 (1955).
32. Wentzel G., ZS. f. Phys., 43, 524 (1927).
33. Richtmyer F. K., Barnes S. W., Phys. Rev., 46, 352 (1934).
34. Allison S. K., Phys. Rev., 44, 63 (1933).
35. Bearden J. A., Shaw C. H., Phys. Rev., 48, 18 (1935).
36. Roseberry H. H., Bearden J. A., Phys. Rev., 50, 204 (1936).
37. Allison S. K., Williams J. H., Phys. Rev., 35, 1476 (1930).
38. Parratt L. G., Phys. Rev., 46, 749 (1934).
39. Brogren G., Ark. f. Fysik., 8, 391 (1954).
40. Боровский И. Б., Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР, 34, 144 (1942).
41. Боровский И. Б., ДАН СССР, 26, 772 (1940).
42. Slater J. C., Phys. Rev., 49, 537 (1936).
43. Flectcher G. C., Proc. Phys. Soc., 65A, 387, 192 (1952).
44. Hanson H. P., Knight J. R., Phys. Rev., 102, 632 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Р. Л. БАРИНСКИЙ, Э. Е. ВАЙНШТЕЙН и К. И. НАРБУТТ

ЗАВИСИМОСТЬ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В СОЕДИНЕНИЯХ ОТ ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Введение

В работах [1, 2] нами было показано, что тонкая структура основного рентгеновского K-края поглощения атомов в молекулах или ионов в растворах может быть понята и приближенно рассчитана, исходя из представления о том, что она обусловлена наложением нескольких селективных линий поглощения и истинного края поглощения, возникающих при переходе K-электронов поглощающего атома на последовательные np-уровни молекулы или иона * и в область непрерывного изменения энергий молекулы.

При помощи развитого нами метода расчета и соответствующих формул удалось осуществить количественную интерпретацию K-краев поглощения благородных газов [1,3], атомов в ряде простейших газообразных молекул [1, 2] и ионов в некоторых растворах [1, 4].

Однако по мере перехода к изучению рентгеновских спектров поглощения атомов в более сложных объектах — многоатомных молекулах, состоящих из нескольких относительно тяжелых атомов, и полярных кристаллах — в наблюдающейся на опыте тонкой структуре рентгеновских спектров стали обнаруживаться некоторые усложнения, появление которых нельзя было объяснить с точки зрения простейшего варианта теории. Это указывало на бóльшую сложность явлений, сопровождающих K-поглощение рентгеновых лучей в этих веществах, и на необходимость дальнейшего развития и усовершенствования теории.

Для развития наших теоретических представлений о механизме поглощения рентгеновых лучей атомами химических соединений и о природе тонкой структуры возникающих при этом рентгеновских спектров, а также для постановки серии специальных экспериментальных исследований, выполненных в течение последних нескольких лет, очень важную роль сыграли результаты работы [5], посвященной исследованию спектров поглощения калия и хлора в кристалле KCl. В упомянутой работе было впервые показано, что сложная структура основного K-края поглощения каждого из компонентов соединения может быть хорошо описана, если представить ее в виде суперпозиции двух сходящихся к границе непрерывного поглощения серии линий. Интенсивность и энергетическая протяженность этих серий вычисляется по одним и тем же (применявшимся нами ранее) формулам, содержащим, однако, различные для каждой из серий величины параметра n^*. Обе серии линий поглощения были выявлены в спектрах обоих компонентов, в которых они обладают обратным соотношением интенсивностей. Совершенно такие же закономерности в структуре спектров поглощения обоих компонентов соединения были позднее констати-

* Имеются в виду элементы с нормальным строением электронных оболочек. В структуре краев поглощения атомов с дефектами в nd- или nf-оболочках должны возникать и фактически наблюдаются дополнительные длинноволновые максимумы поглощения.

рованы в спектрах поглощения цинка, германия и брома в молекулах $ZnBr_2$ и $GeBr_4$ [6, 7].

Это указывало на достаточно большую область применимости вытекавшего из [5] эмпирического обобщения и делало целесообразным и желательным систематическое изучение этого явления с целью выяснения основных закономерностей, которым подчиняются параметры, определяющие относительную интенсивность, энергетическую протяженность и взаимное положение обеих серий в рентгеновских спектрах поглощения элементов в соединениях, а также зависимость этих величин от свойств взаимодействующих атомов и характера химической связи между ними. Обобщение этих данных должно было бы, по-видимому, способствовать выяснению условий и причин, в силу которых возможно представление рентгеновских спектров поглощения атомов в многоатомных молекулах в виде наложения двух водородоподобных серий линий поглощения, выяснению границ области применимости этих представлений и, в конечном счете, позволило бы более глубоко проникнуть в суть явлений, сопровождающих процесс поглощения рентгеновых лучей атомами, входящими в состав многоатомных молекул и твердых тел.

Для исследования были выбраны K-спектры поглощения Zn в молекулах $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnS [8], K-спектры хлора в хлоридах щелочных металлов Li, Na, K, Rb и Cs [9] и K-спектры поглощения калия в соединениях KF, KCl, KBr и KJ [10], изученные также в работе [11]. Все эти кристаллы образуют простейшую решетку* и включают, помимо постоянного для каждой группы соединений катиона или аниона, также атомы с изменяющимся в широких пределах зарядом ядра, ионным радиусом и поляризуемостью. В соответствии с этим в ряду этих соединений закономерно меняется также и степень ионности связи атомов в кристаллах.

1. Зависимость тонкой структуры K-краев поглощения цинка, калия и хлора в молекулах и щелочно-галоидных кристаллах от характера химической связи в соединении

Рентгеновские K-спектры поглощения цинка в молекулах $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnS и результаты их анализа при помощи одного из предложенных нами методов [2] представлены на рис. 1.

Спектры поглощения калия в кристаллах KF, KCl, KBr и KJ и хлора в кристаллах LiCl, NaCl, KCl, RbCl, и CsCl, а также результаты их разложения по методу [1] уже приводились в работах [9, 10]. Некоторые из них, относящиеся к калию в кристаллах KF, KCl, KBr и KJ, а также натрию и хлору в кристалле NaCl, для примера приведены на рис. 2—7.

Рассмотрение перечисленного выше экспериментального материала по рентгеновским спектрам поглощения обоих компонентов простейших полярных кристаллов не только полностью подтверждает сделанное ранее [5, 12] заключение о возможности представления тонкой структуры рентгеновских спектров этих атомов в виде суперпозиции двух серий линий поглощения, но и позволяет также подметить некоторые общие закономерности, которые облегчают понимание самой физической картины, лежащей в основе такой интерпретации структуры спектров.

Для теоретического синтеза тонкой структуры края поглощения атома в молекуле в общем случае следовало бы знать четыре независимых параметра:

1) ширину линий поглощения и истинного края каждой из двух серий линий;

2) величины n_1^* и n_2^*, при помощи которых можно вычислить относительную интенсивность и местоположение селективных линий поглощения в пределах каждой из двух серий;

* Исключение составляет лишь CsCl.

3) относительную интенсивность первых линий поглощения основной побочной серии — I_1/I_2;

4) энергетическое расстояние между первыми линиями поглощения сновной и побочной серий — δ.

В настоящее время нет возможности строго и независимо от экспери- ента вычислить все эти величины. Поэтому при интерпретации структуры -края поглощения атомов в соединениях приходится идти полуэмпири- еским путем и заимствовать некоторые величины из эксперимента. Од-

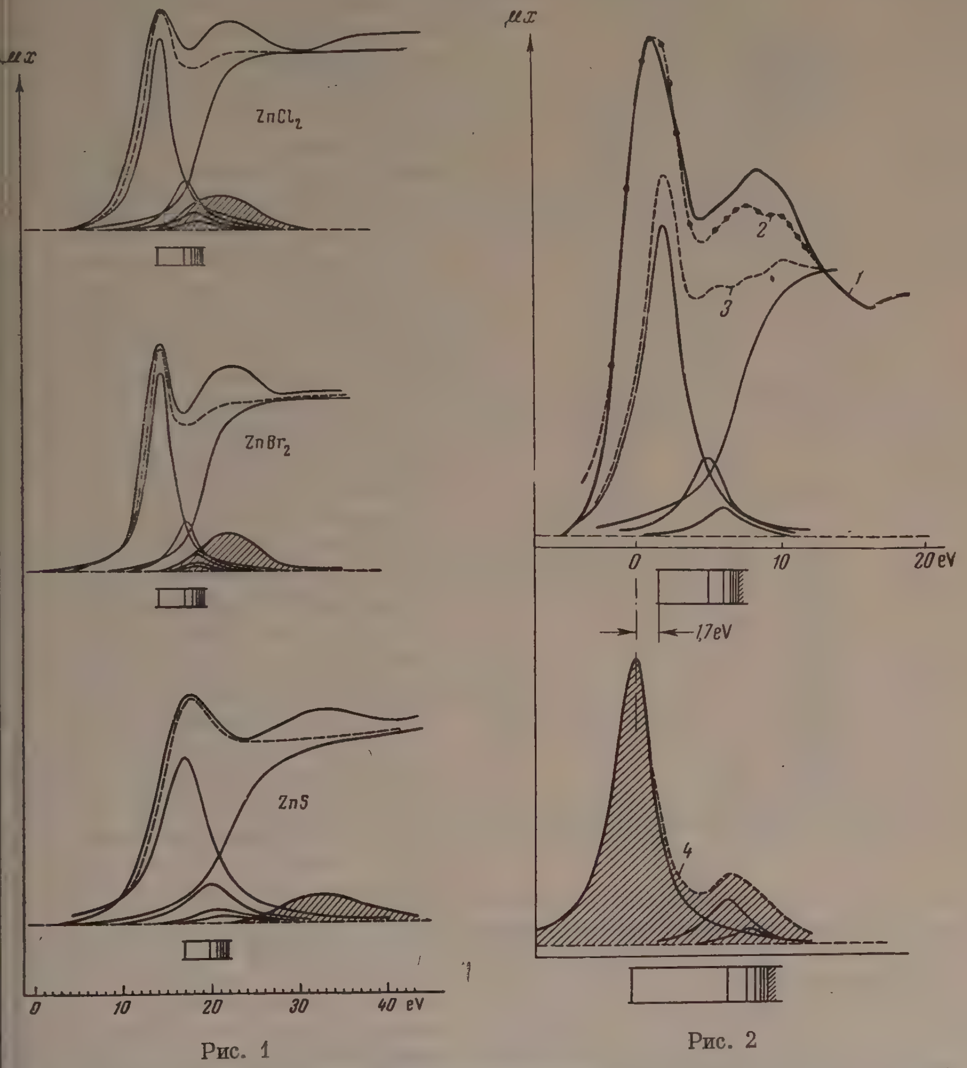


Рис. 1

Рис. 2

ис. 1. Рентгеновские *K*-спектры поглощения цинка в трех молекулах газов и резуль- ты их анализа. Пунктир — суммарная теоретическая кривая поглощения, обязанная исутствию селективных линий основной серии. Заштрихована доля поглощения, связанная с присутствием побочной серии линий поглощения

ис. 2. *K*-край поглощения калия в кристалле KF : *1* — экспериментальная кривая; — суммарная теоретическая кривая, *3* — суммарная теоретическая кривая для основ- й серии линий и истинного края, *4* — суммарная теоретическая кривая для побочной серии линий

ако, как это следует из анализа полученных в [9, 10] результатов, ос- овные параметры, определяющие структуру сложного края поглощения иона или катиона в различных соединениях,— величина эффективного

главного квантового числа (n^*) и относительная интенсивность основной и побочной серий (I_1/I_2) — закономерно связаны с поляризуемостью и, соответственно, энергией электронного сродства E или ионизационным потенциалом J партнера по соединению. В этом можно убедиться из рассмотрения рис 8, 9* и 10.

На первом из них представлена зависимость величины n_2^* для побочной серии линий в спектрах поглощения калия в кристаллах KJ, KBr и KCl от поляризуемости аниона. Она получена при анализе этих спектров в предположении, что величина параметра n_1^*, характеризующего энергетическую протяженность и относительную интенсивность линий основной серии в спектре поглощения катиона, в первом приближении остается неизменной во всех соединениях.

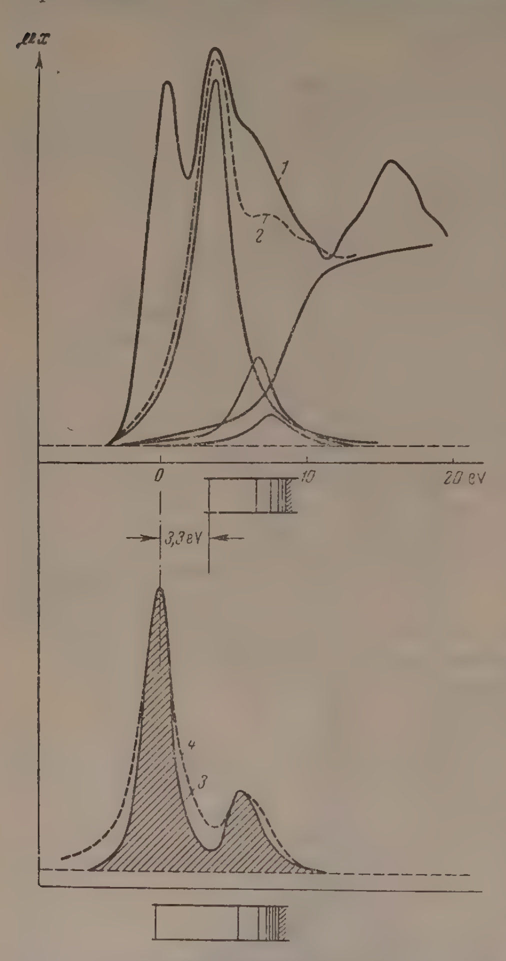


Рис. 3. *K*-край поглощения калия в кристалле KCl : *1* — экспериментальная кривая, *2*—суммарная теоретическая кривая для основной серии линий и истинного края, *3*—разность между кривыми *1* и *2*, *4*—суммарная теоретическая кривая для побочной серии линий

На рис. 9 и 10 показана зависимость относительной интенсивности основной и побочной серий линий в спектрах поглощения калия и хлора в щелочно-галоидных кристаллах в зависимости от энергии электронного сродства анионов (рис. 9) и потенциала ионизации катионов (рис. 10).

Рассмотрение этих кривых показывает, что относительная интенсивность побочной серии линий в спектрах поглощения любого из компонентов полярных кристаллов тем больше, чем меньше потенциал ионизации катиона и чем больше энергия электронного сродства аниона. Иными словами это означает, что относительная интенсивность побочной серии линий поглощения в спектрах каждого из компонентов полярного кристалла сильно зависит от степени ионности связи между атомами в соединениях, и тем больше, чем бо́льшую склонность к образованию этого типа связи проявляет каждый из компонентов соединения. К аналогичным выводам в отношении связи тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов с характером сил межатомного взаимодействия в соединениях приводит также и анализ данных, относящихся к молекулам газов (см., например, рис. 1), в которых также наблюдается уменьшение относительной интенсивности той доли поглощения, которая может быть связана с

---

* Прямая, изображенная на этом рисунке (в координатах I_1/I_2 и E), эквивалентна той, которая представлена на рис. 3 в работе [10] (в координатах lg I_1/I_2 и lg Z). Однако в дальнейший текст статьи [10] вкралась опечатка, в результате чего ошибочно указано, что $I_1/I_2 \approx Z^2$, вместо $Z^{0,2}$.

присутствием побочной серии линий, по мере ослабления ионного характера связи между атомами и приближения ее к ковалентной.

Кажется весьма вероятным, что в многоатомных молекулах с ярко выраженным ковалентным характером взаимодействия атомов друг с другом можно ожидать радикального изменения структуры рентгеновских спектров поглощения по сравнению с таковой в полярных соединениях. При этом выделение из экспериментальной кривой поглощения двух водородоподобных серий линий поглощения и их анализ могут оказаться невозможными. В этом смысле можно было бы говорить о полном исчезновении второй, побочной серии линий поглощения в рентгеновских спектрах атомов, входящих в состав соединений с ковалентными связями, и, напротив, рассматривать возможность выделения такой серии в соединениях с промежуточным характером сил связи как указание на неравномерное распределение зарядов в пределах молекулы соединения и наличие в ней атомов или группы атомов с противоположными зарядами. Возможно, что в дальнейшем, при более тщательном и всестороннем изучении имеющих здесь место закономерностей, это явление можно будет использовать и для соответствующих количественных оценок.

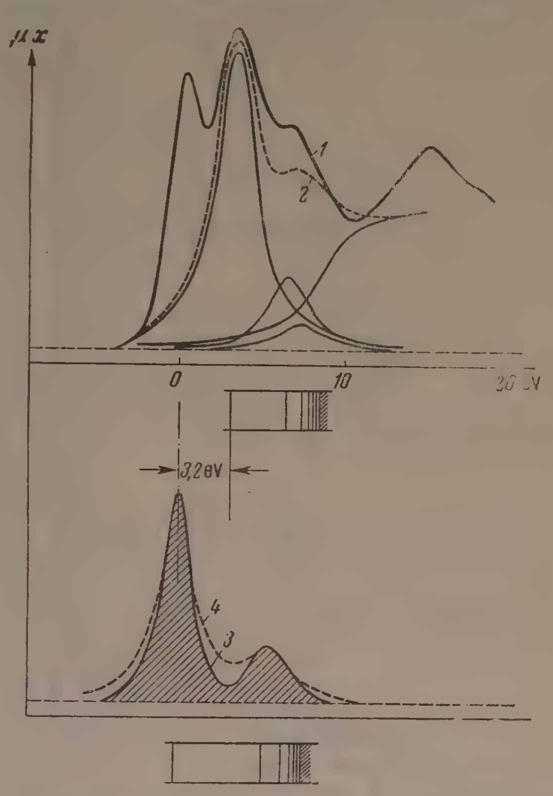


Рис. 4. K-край поглощения калия в кристалле KBr. Обозначения те же, что на рис. 3

2. Об учете роли перекрестных переходов в теории основного K-края поглощения атомов в многоатомных молекулах и твердых телах

В предыдущем параграфе было показано, что относительная интенсивность побочной серии линий в спектрах поглощения атомов в многоатомных молекулах и полярных кристаллах и, по-видимому, сама возможность представления тонкой структуры K-края поглощения в виде суперпозиции двух водородоподобных серий линий поглощения тесно связаны с ионным характером сил связи в этих соединениях, т. е. с наличием в них ионов различного знака. Между тем, этот факт никак не учитывается в развитом нами простейшем варианте теории основного K-края поглощения атомов, в основе которой лежит представление о сферической симметрии поля молекулярного остатка после его K-ионизации и связанное с этим предположение о полной изотропии поляризуемости этого остатка под влиянием вырванного на периферию молекулы K-электрона.

Если в процессе K-ионизации атома, входящего в состав молекулы с ковалентными связями, и переведении электрона на один из высших возбужденных энергетических уровней молекулы поляризующее действие

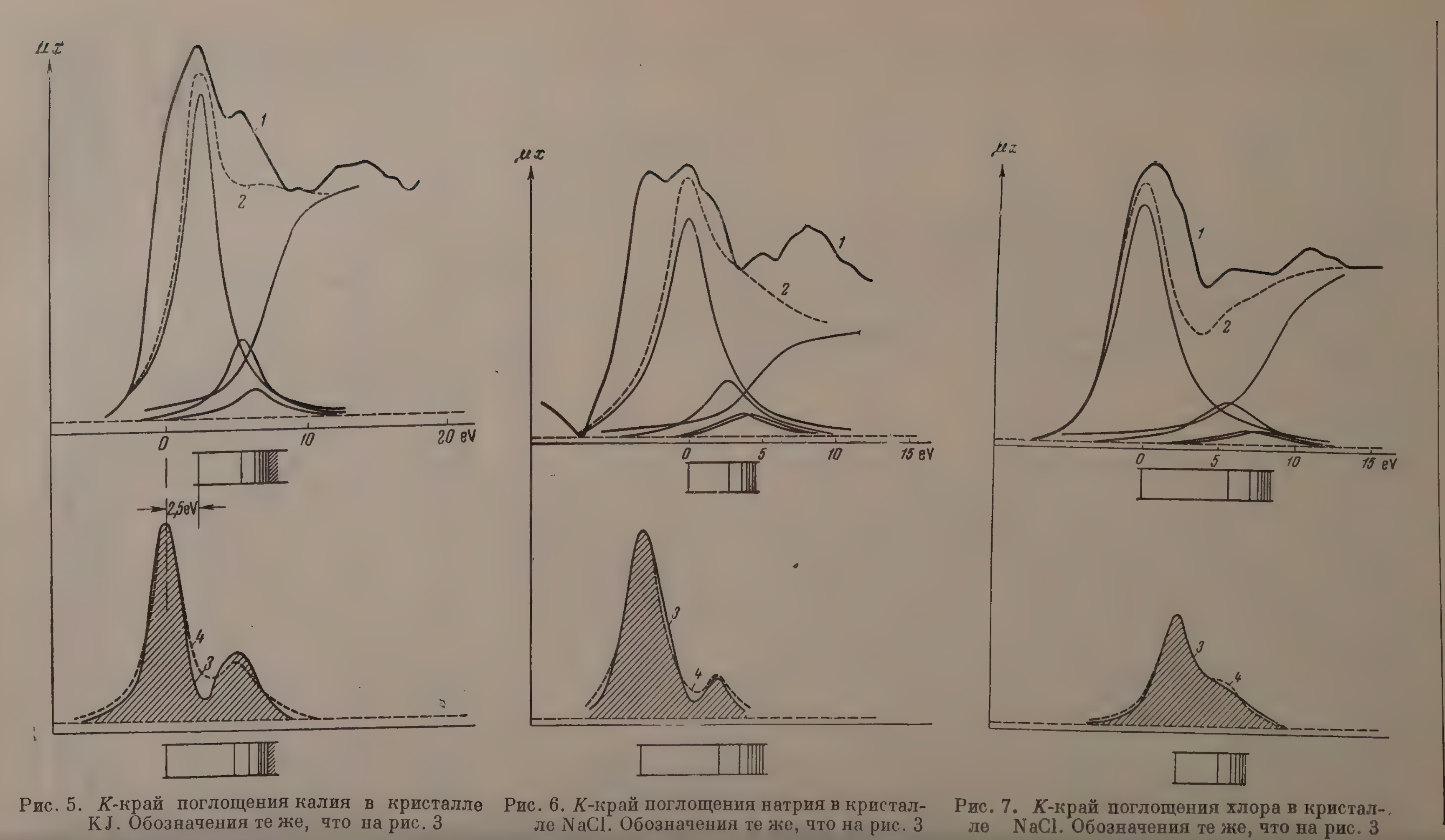


Рис. 5. *K*-край поглощения калия в кристалле KJ. Обозначения те же, что на рис. 3

Рис. 6. *K*-край поглощения натрия в кристалле NaCl. Обозначения те же, что на рис. 3

Рис. 7. *K*-край поглощения хлора в кристалле NaCl. Обозначения те же, что на рис. 3

электрона на молекулярный остаток в первом приближении может считаться не зависящим от угловых координат, а сам молекулярный остаток можно характеризовать одним средним значением поляризуемости, то в соединениях с резко выраженной полярностью сил связи это, очевидно, не должно иметь места. Обратное поляризующее действие на молекуляр-

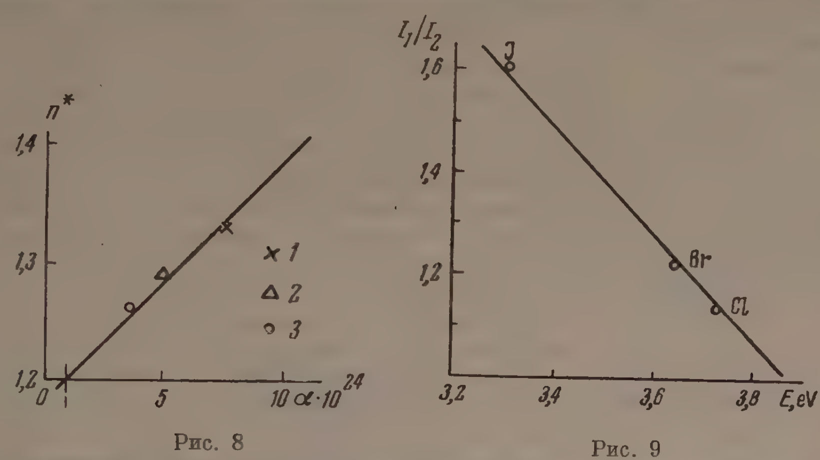


Рис. 8 Рис. 9

Рис. 8. Зависимость n^* для побочной серии линий в спектре поглощения калия в соединениях от поляризуемости аниона; *1* — для йода, *2* — для брома, *3* — для хлора, пунктиром — для фтора

Рис. 9. Зависимость относительной интенсивности основной и побочной серии линий поглощения в спектрах калия в кристаллах KJ, KBr и KCl от энергии электронного сродства аниона

ный остаток вырванного из *K*-оболочки электрона должно существенно зависеть от того, в какой области полярной молекулы (в поле катиона или аниона) окажется этот электрон. Например, в случае простейшей двухатомной полярной молекулы совершенно очевидно, что поляризующее действие на молекулярный остаток со стороны электрона, который после *K*-ионизации любого из атомов соединения окажется вырванным в область молекулы, примыкающей к аниону, должно быть бо́льшим, чем при движении этого же электрона в поле катиона.

В многоатомных молекулах этого типа анизотропия их поляризуемости будет проявляться более сложным образом и в общем случае будет зависеть от их структуры. Однако во всех этих случаях полярность связи атомов в молекуле должна иметь своим неизбежным следствием анизотропию ее поляризуемости, величина которой должна изменяться в некоторых пределах в зависимости от направления, в котором электрон вырывается из *K*-оболочки поглощающего атома.

Рис. 10. Зависимость относительной интенсивности линий основной и побочной серий в спектрах поглощения хлора в кристаллах LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl от величины потенциала ионизации катиона

В силу известной [1] связи поляризуемости с параметром n^*, входящим в основные расчетные формулы теории, это, в свою очередь, должно приводить к усложнению структуры рентгеновских *K*-краев поглощения атомов в этих соединениях по сравнению с той, которая наблюдается при отсутствии этих явлений (в простейших молекулах или молекулах с пре-

имущественно ковалентными связями). Точная зависимость поляризуемости молекулярного остатка α и связанной с ней величины n^* от направления вылета K-электрона в процессе поглощения рентгеновых лучей не известна. Более того, можно думать, что вид этой функции будет претерпевать более или менее значительные изменения при переходе от одного соединения к другому. Тем не менее, опираясь на имеющийся у нас опыт полуэмпирической интерпретации тонкой структуры рентгеновских K-краев поглощения атомов в большом числе многоатомных молекул и полярных кристаллов, можно предполагать, что в соединениях с резко выраженным ионным характером связи интересующая нас зависимость $n^* = n^*(\vartheta, \varphi)$ имеет вид кривой с двумя более или менее резко выраженными экстремумами, соответствующими пребыванию вырванного из K-уровня электрона поглощающего атома в положениях, отвечающих двум резко отличным один от другого состояниям поляризации молекулярного остатка. В случае двухатомной полярной молекулы каждая из упомянутых двух групп значений n^* отвечает, очевидно, пребыванию электрона, вырванного из K-уровня поглощающего атома, вблизи одного из ионов молекулы.

Чем более четко выражен ионный характер сил связи атомов в соединениях, тем больше должно быть расстояние между центрами тяжести двух групп величин n^* и тем у́же становится область их изменения в пределах каждой из этих групп. В этих условиях две группы различных состояний поляризации молекулы (как это вытекает из анализа данных опыта) можно охарактеризовать двумя средними значениями поляризуемости и соответствующими им величинами n_1^* и n_2^*, а тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения атомов в соединении представить в виде суперпозиции лишь двух серий линий поглощения, каждая из которых отвечает одному из упомянутых значений n_i^*. По мере уменьшения степени полярности связи и увеличения ковалентной ее составляющей выделение двух серий линий поглощения, аддитивно составляющих экспериментально наблюдающийся край, будет становиться теоретически все менее законным, а практически все более затруднительным. Это должно найти свое выражение также в расширении соответствующих линий поглощения в пределах каждой из двух серий, из которых можно приближенно синтезировать экспериментальный край поглощения, и во все большем отклонении их формы от теоретической (дисперсионной). В молекулах с чисто ковалентными связями должна, по-видимому, наблюдаться лишь одна серия линий поглощения.

Таким образом, мы видим, что учет анизотропии поляризуемости молекулы под влиянием электрона, вырванного из K-уровня атома на ее периферию, позволяет качественно понять причину появления в спектрах поглощения атомов в многоатомных полярных молекулах и полярных кристаллах двух серий линий поглощения, связать это явление с характером сил связи атомов в соединении и, имея в виду приближенный характер такого метода интерпретации экспериментального материала, указать теоретические границы применимости метода.

С точки зрения модельных представлений о поглощении рентгеновых лучей каждым из ионов полярной молекулы или кристалла вывод о том, что тонкая структура рентгеновского K-края поглощения может быть представлена в виде наложения двух серий линий поглощения, отвечающих в первом приближении двум группам различных состояний поляризации системы после K-ионизации ее атомов, означает признание того факта, что при рассмотрении процесса рентгеновского поглощения атомами этих веществ следует учитывать не только энергетические переходы K-электронов на молекулярные уровни в пределах поглощающего иона, но и так называемые «перекрестные» переходы на те молекулярные уровни энергии, которые генетически больше связаны с ионом противоположного знака.

Для оценки величины отношения вероятностей «прямого» и «перекрестного» переходов в соединениях с полярными связями рассмотрим простейший случай двухатомной ионной молекулы. Направим ось Z прямоугольной системы координат (рис. 11) вдоль оси молекулы AB, а атом A расположим в начале координат. Обозначим через R междуатомное расстояние в молекуле, через r_a и r_b — расстояния от A и B до произвольной точки M, а через ϑ и φ — соответствующие угловые координаты точки M. При подсчете матричного элемента для «перекрестного» перехода $1s$-электрона поглощающего атома на молекулярные уровни np-симметрии, в силу симметрии задачи, дело сводится к вычислению лишь интеграла:

$$\int\limits_V \psi_a z \psi_b d\tau,$$

так как матричные элементы координат x и y тождественно равны нулю. Так как $R/r<1$, то соответствующие волновые функции начального и конечного уровней перехода электрона в молекуле можно в первом приближении аппроксимировать водородоподобными функциями вида (в атомных единицах):

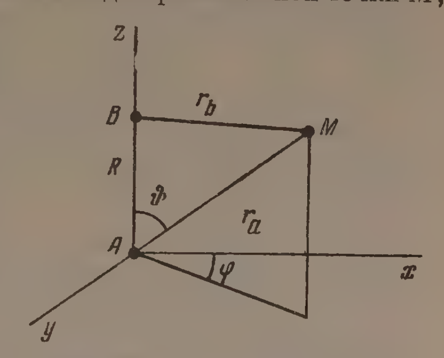


Рис. 11. К выводу соотношения (1)

$$\psi_{1s}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr},$$

$$\psi_{np}^{(b)} = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{n^{*2}-1}{n^{*5}}}\; r e^{\frac{\eta}{n^*}(r-R\cos\theta)} \cdot \eta^{5/2} \cos\theta,$$

где η — заряд молекулярного остатка после K-ионизации одного из атомов, а n^* — эффективное главное квантовое число конечного уровня перехода. При этих предположениях искомая интенсивность «перекрестного» перехода электрона, пропорциональная квадрату величины матричного элемента, оказывается равной

$$I^z_{1s,np} = C\,\frac{\nu\eta^5(n^{*2}-1)}{Z^7 n^{*5}}\,\Phi\left(R, \frac{\eta}{n^*}\right), \qquad (1)$$

где функция Φ приближенно равна

$$\Phi\left(R, \frac{\eta}{n^*}\right) = \left[1 + 2R\eta/n^* + 2{,}3R^2\left(\frac{\eta}{n^*}\right)^2\right] e^{-2R\frac{\eta}{n^*}}.$$

Как и следовало ожидать, соотношение (1) при $R \to 0$ стремится к выражению, которое характеризует вероятность «прямого» перехода электрона в молекуле. Это выражение, как известно, хорошо подтвердилось при анализе структуры рентгеновских спектров поглощения атомов благородных газов и простейших молекул [1].

Зависимость функции Φ от междуатомного расстояния в молекуле (точнее от отношения R/a, где a — боровский радиус) при различных значениях отношения $\frac{n^*}{\eta}$ представлена графически на рис. 12.

Таким образом, в указанных выше приближениях интересующая нас величина отношения интенсивностей линий поглощения, связанных с

прямым и перекрестным переходами электрона, вырванного при K-поглощении рентгеновых лучей из одного из атомов молекулы, может быть оценена по нижеследующей формуле:

$$\frac{I_2}{I_1}=\frac{C_1\eta_2^5 n_1^{*5}(n_2^{*2}-1)}{\eta_1^5 n_2^{*5}(n_1^{*2}-1)}\,\Phi\left(R,\frac{\eta_2}{n_2^*}\right) \qquad (2)$$

или приближенно

$$\frac{I_2}{I_1}=C_1\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^5\cdot\left(\frac{n_1^*}{n_2^*}\right)^3\Phi\left(R,\frac{\eta_2}{n^*}\right). \qquad (3)$$

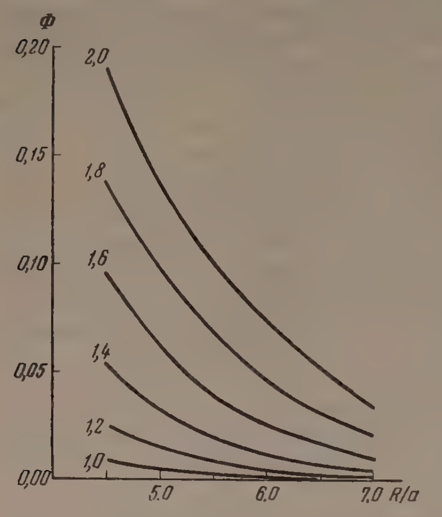


Рис. 12. Зависимость функции Ф от величины междуатомного расстояния в полярной молекуле при различных отношениях $\frac{n^*}{\eta}$; цифры у кривых—значения $\frac{n^*}{\eta}$.

Ориентировочные подсчеты величины этого отношения, проведенные нами для целого ряда соединений, привели к цифрам, удовлетворительно согласующимся с экспериментальными величинами.

Заключение

Рассмотренные в настоящей работе теоретические представления позволяют объяснить и связать воедино обнаруженные нами ранее эмпирические закономерности в структуре рентгеновских краев поглощения атомов в многоатомных соединениях с преобладающей ролью полярной связи. Они позволяют также сделать некоторые количественные оценки, которые удовлетворительно согласуются с опытными данными. Так, в случае двухатомных соединений с полярной связью, исходя из анализа хорошо известных данных о поляризуемости различных анионов и катионов, можно на основании вышеизложенного утверждать следующее.

1. Протяженность основной серии линий поглощения в спектре катиона должна быть всегда меньше, чем протяженность побочной серии в том же спектре; у аниона — наоборот.

2. Относительная интенсивность побочной серии линий поглощения в спектре катиона должна быть всегда больше, чем соответствующая величина в спектре поглощения аниона в том же соединении.

3. Форма селективных линий поглощения в пределах каждой из серий в спектрах катиона и аниона в соединениях с сильно выраженным ионным характером связи должна быть близка к дисперсионной. По мере ослабления ионного характра сил связи в соединении форма линий должна все больше отклоняться от теоретической.

4. Взаимное положение основной и побочной серий линий поглощения, очевидно, определяется тем, какое из двух крайних состояний поляризации молекулы обладает минимальной энергией. Так как $E=-\frac{R}{n^{*2}}$ и поляризуемость катиона меньше, чем аниона, то наименьшей энергией должна обладать та серия линий поглощения двухатомной молекулы, которая соответствует пребыванию электрона, вырванного из K-оболочки поглощающего атома, в поле аниона.

5. Анизотропия поляризуемости многоатомных молекул, таких, на-

‹пр›имер, как молекулы галоидных солей некоторых металлов (Zn, Ge ‹и› др.), зависит от их структуры и поэтому (в отличие от двухатомных соединений) не связана прямо с поляризуемостью ионов, образующих соединение. Однако развитые в настоящей работе соображения позволяют и в ‹эт›ом случае на основании сопоставления найденных из опыта величин n^* ‹дл›я основной и побочной серий линий поглощения в спектре одного из ‹ко›мпонентов молекулы заранее предвидеть (и проверить на опыте) от‹но›сительную интенсивность и взаимное энергетическое положение линий ‹об›еих серий в спектре другого компонента соединения.

Все перечисленные выше выводы теории качественно хорошо подтверждаются на опыте. Во всяком случае в настоящее время нам неизвестно ‹н›и одного рентгеновского спектра поглощения атомов в полярных молекулах и простейших полярных кристаллах, который являлся бы в этом ‹о›тношении исключением.

В связи с этим приобретает особенно важное значение дальнейшая теоретическая разработка вопросов, рассматривавшихся в настоящей статье, ‹и› систематическое накопление и осмысливание нового экспериментального ‹м›атериала. Это могло бы быть использовано для уточнения, углубления, ‹а› быть может, и исправления тех представлений, которые, как мы это стремились показать, уже и сейчас позволяют разобраться во многих деталях ‹я›влений, наблюдающихся в рентгеновских спектрах поглощения атомов ‹в› многоатомных молекулах и твердых телах. Совершенно необходимой ‹я›вляется также разработка более совершенных математических методов ‹р›ешения задач, возникающих в области рентгеновской спектроскопии. Без ‹эт›ого дальнейший прогресс теории тонкой структуры рентгеновских спек‹тр›ов в сложных по строению и составу объектах кажется нам очень затруд‹н›ительным.

ИМГРЭ, ГЕОХИ, ИГЕМ
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, **23**, 593 (1952).
2. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., ДАН СССР, **82**, 355 (1952).
3. Bačkovsky J. Českosl. časop. fys., **4**, 118 (1954).
4. Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР, **91**, 1059 (1953).
5. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., ДАН СССР, **82**, 701 (1952).
6. Нарбутт К. И., ДАН СССР, **93**, 21 (1953).
7. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 780 (1956).
8. Нарбутт К. И., ДАН СССР, **92**, 273 (1953).
9. Баринский Р. Л., см. настоящий номер журнала стр. 1381.
10. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л. и Нарбутт К. И., ДАН СССР, **105**, 1196 (1955).
11. Kiyono S., Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. I, **36**, *1* (1952).
12. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., ДАН СССР, **87**, 381 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

И. Я. НИКИФОРОВ

К ВОПРОСУ О НАХОЖДЕНИИ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ПО ЭНЕРГИЯМ

Форма рентгеновского спектра характеризует распределение плотност электронных состояний по энергиям (если пренебречь изменением вероят ности перехода) с некоторым искажением, зависящим от ширины внутрен него уровня, а также от разрешающей силы аппаратуры. Так как внутрен ние уровни имеют дисперсионную форму, а форма искажения аппаратуро в ряде случаев может быть с достаточной точностью также принята диспер сионной [1], то задача определения плотности электронных состояний случае эмиссионного спектра сводится к решению интегрального урав нения:

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\, D(t-x, \gamma)\, dt, \qquad (1$$

где $D(t-x,\gamma)=1/\pi\gamma\,[1+(t-x)^2/\gamma^2]^{-1}$, $f(x)$ — распределение плотности электрон ных состояний, $F(x)$ — форма экспериментально полученного спектра, γ — сумма полуширины внутреннего уровня и полуширины дисперсионной кри вой искажения аппаратурой. В случае спектра поглощения уравнени (1) придется решать дважды: для кривой интенсивности (исправление н искажение аппаратурой) и для кривой коэффициента поглощения (исправ ление на расширение за счет внутреннего уровня). Существующие метод решения уравнения (1) обладают большими недостатками. Метод после довательных приближений Ван-Ситтерта [2,3] требует утомительног графического интегрирования или оптического интегрирования, сопря женного с построением сложной оптической системы. Этот метод распро странения не получил и применяется в случаях слабого искажения простой формы линий спектра [4].

Метод, основанный на разложении $F(x)$ на арктангенсоиды [5], в прак тике совсем не применяется из-за своей сложности. Для нахождения пара метров арктангенсоид необходимо решить сложную систему уравнени с большим количеством неизвестных, что практически оказывается нео существимым. Это же относится и к разложению $F(x)$ на дисперсионны кривые. Решение путем представления $F(x)$ тригонометрическим рядом (до 25—35 нечетных синусоид) [6] имеет серьезные недостатки. За сче гармонического продолжения функции возникает краевой эффект, а уве личение интервала исправления ухудшает сходимость гармоническог ряда и приводит к значительному возрастанию необходимого числа гар моник. На крутых спадах исправленной кривой возникают значительны искажения за счет эффекта Гиббса. В связи с указанными недостатками упо мянутых выше методов был разработан новый метод, свободный от эти недостатков.

В предлагаемом методе график кривой $F(x)$ разбивается на ряд горизон тальных прямоугольников (рис. 1). Каждый из прямоугольников можн представить в виде разности двух ступеней, одна из которых имеет усту на правой ветви кривой, а другая — на левой. Если условиться всегд брать ступень, имеющую уступ на левой ветви, со знаком минус, называ

отрицательной ступенью, то прямоугольник будет представлен в виде ммы положительной (правая ветвь) и отрицательной (левая ветвь) пеней, а вся кривая $F(x) = \sum_{i=1}^{N} a_i \delta_i(x)$, где a_i—высота i-той ступени, N—сло всех ступеней, $\delta_i(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \geqslant x_i \\ 1 & \text{при } x < x_i \end{cases}$ для положительной ступени $(x) = \begin{cases} -1 & \text{при } x \leqslant x_i \\ 0 & \text{при } x > x_i \end{cases}$ для отрицательной ступени. Число ступеней и вы_та каждой из них выбираются ким образом, чтобы кривая x) была хорошо аппроксимивана. Очевидно, нет необхомости разбивать каждый прягольник на две ступени, обходимо только, чтобы сумвсех ступеней дала аппрокмацию кривой.

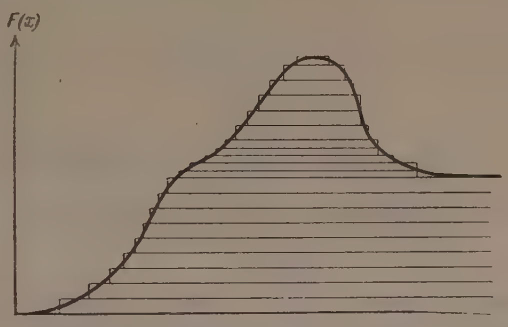


Рис. 1. Аппроксимация кривой $F(x)$ прямоугольными ступенями

При нахождении функции, торая после искажения дает упень высотой, равной 1, жно воспользоваться метом последовательных приблиений, примененным Ван-Ситртом [2,3];

n-ое приближение для этой функции (если граница ступени выбрана и абсциссе 0) найдется по формуле:

$$\Phi_n(x) = \sum_{k=0}^{n} (-1)^k C_{n+1}^{k+1} \hat{D}^k \delta(x), \tag{2}$$

е

$$\delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(t-x, \gamma)\, \delta(t)\, dt, \quad \hat{D}^2 \delta(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} D(t-x, \gamma)\, D(s-t, \gamma)\, \delta(s) ds$$

т. д.

В результате интегрирования для положительной ступени получается:

$$\Phi_n(x) = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{x}{|x|}(n+1)\right] + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k+1} C_{n+1}^{k+1} \operatorname{arctg} \frac{x}{k\gamma}. \tag{3}$$

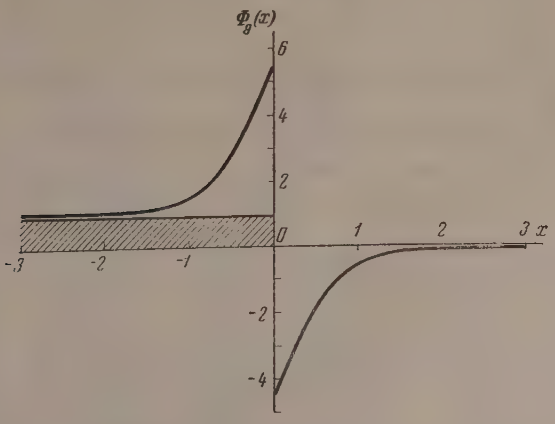


Рис. 2. Функция $\Phi_9(x)$, дающая после искажения ступень, в девятом приближении. За единицу масштаба принята γ

Для отрицательной ступени функция $\Phi_n(x)$ имеет другой знак. Фун-
ция $\Phi_n(x)$ вычислялась в девятом приближении; сама ступень принимает
за нулевое приближение эт
функции, т. е. функция $F($
принимается за нулевое при
лижение $f(x)$. На рис. 2 видн
что эта функция симметричн
относительно средней точки гр
ни ступени. Для исправлени
удобно пользоваться разность
$\Phi_n(x) - \delta(x)$; эту величину на
прибавить к ординате той точк
искаженной кривой, истинну
ординату в которой определяю

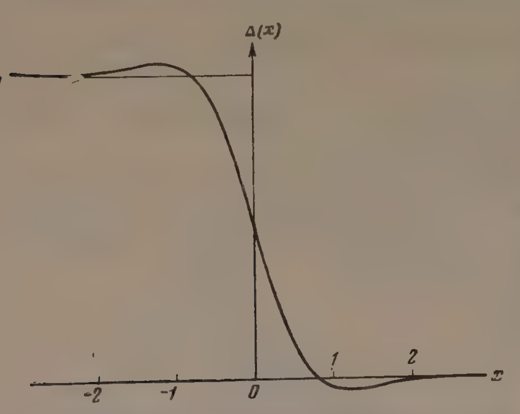


Рис. 3. Функция Δ (x), полученная после аналитического искажения $\Phi_9(x)$

Все расчеты удобно вест
построив предназначенную
исправлению кривую в масшт
бе (по оси x), за единицу кот
рого принята полуширина γ;
следует брать всегда одной дли
ны, например, 20 мм. Значения $\Phi(x)-\delta(x)$ наносят на линейку в обе ст
роны от середины, согласно расчету, приведенному в таблице. При помощ
этой линейки можно исправлять любые кривые, построенные в соот
ветствии с указанным выше выбором масштаба.

Если перемещать линейку так, чтобы ее начало оставалось на абсциссе интересующей нас точки, и записывать числа, получающиеся на линейке против

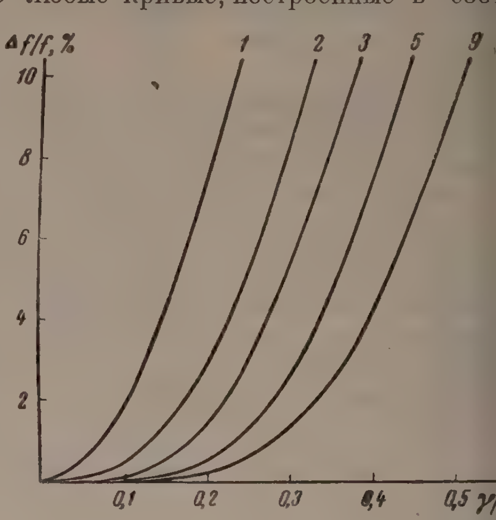


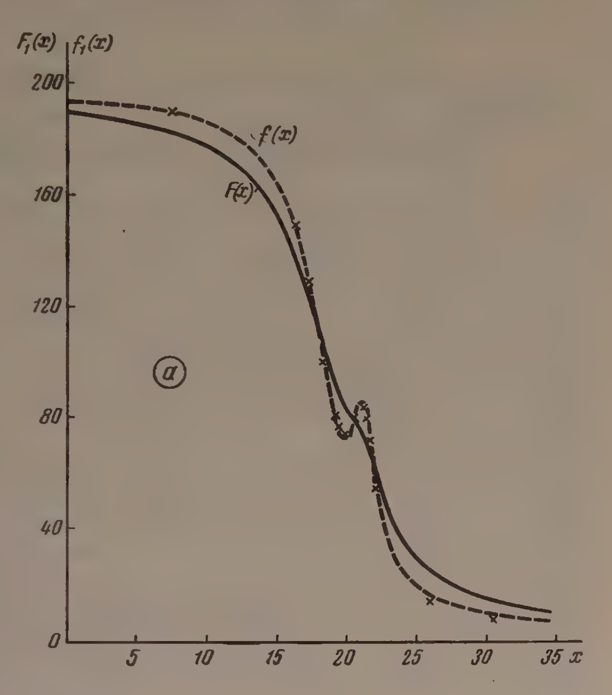
Рис. 4. Зависимость относительной ошибки исправления максимума дисперсионной кривой от порядка приближения функции $\Phi(x)$ (цифры на кривых) и отношения величины расширения γ к полуширине исправляемой линии β

Расчет линейки для исправления формы спектра при $\gamma = 20$ мм и ступени высото $a = 1$

$\Phi_9(x)-\delta(x)$	x, мм	$\Phi_9(x)-\delta(x)$	x, мм	$\Phi_9(x)-\delta(x)$	x, мм	$\Phi_9(x)-\delta(x)$	x, мм
4,00	1,6	0,80	16,9	0,30	24,9	0,09	63,0
3,50	3,3	0,75	17,4	0,25	26,4	0,08	76,4
3,00	5,1	0,70	17,9	0,20	28,4	0,07	90,0
2,50	7,0	0,65	18,5	0,15	31,8	0,06	105,0
2,00	9,2	0,60	19,1	0,14	33,2	0,05	126,0
1,50	11,7	0,55	19,8	0,13	34,6	0,04	159,0
1,00	15,1	0,50	20,6	0,12	36,0	0,03	204,0
0,95	15,5	0,45	21,4	0,11	38,4	0,02	320,0
0,90	15,9	0,40	22,4	0,10	44,4	0,01	640,0
0,85	16,4	0,35	23,5				

·едины грани каждой ступени, затем умножать их на высоту ступени, ·сумма их со знаками, определяемыми с учетом знака ступени, дает правку для ординаты точки исправляемой кривой $F(x)$. Этот способ ·бует брать точку для исправления на середине грани какой-либо ступ·и,в противном случае получается большое искажение. Это ограни-зает число точек, для ко-·ых можно найти «истин-·о» ординату при данной ·теме ступеней; опыт по-·ывает, что для несложных ·вых (1—2 максимума) до-·точно взять 20—25 сту-·ней равной высоты для ·ждой ветви кривой.

Функция $\Phi(x)$ должна ·сле искажения дать сту-·нь. Аналитическое иска-·ние функции $\Phi_9(x)$ пока-·о, что на самом деле фун-·ия $F(x)$ аппроксимируется ступенями, а функциями ·x), имеющими вид, пред-·вленный на рис. 3. Это ·актеризует степень при-·ижения решения и пока-·ает, что нет смысла брать ·льшое число ступеней, ·ньшая их высоту.



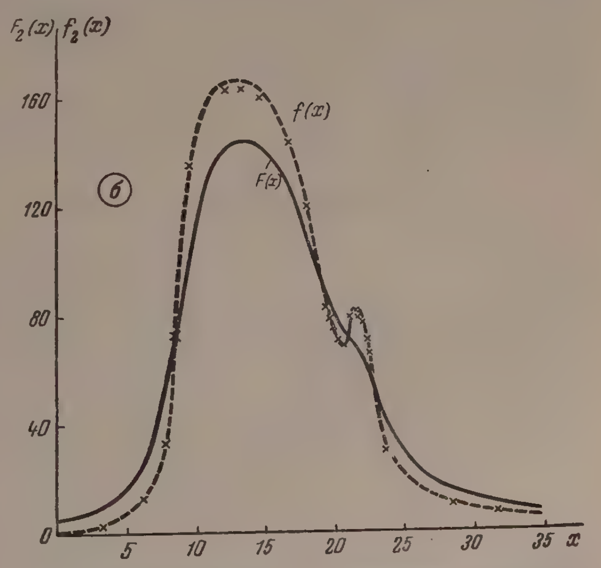


Рис. 5. Проверка метода: *а* — имитация спектра поглощения, *б* — имитация спектра испускания

Для того чтобы оценить, ·к зависит ошибка метода порядка приближения ·нкции $\Phi_9(x)$ и относитель-·й ширины исправляемой ·нии, проведен расчет от-·сительной ошибки опреде-·ния ординаты максимума ·правленной дисперсион-·й кривой при различных ·ошениях величины γ, ха-·ктеризующей расширение, ·полуширине искаженной ·нии β и различных по-·дках приближения функ-·и $\Phi(x)$ (рис. 4). Как вид·, например, найденная ·осительная ошибка орди-·ы максимума не превы-·ет 1,5% при $\gamma/\beta = 0{,}3$, для ·альных точек дисперсион-·й кривой ошибка оказы-·тся во много раз меньше. ·увеличением ширины ли-·и β ошибка быстро уменьшается. Проверка метода проводилась сле-·ющим образом. В качестве искаженной кривой $F(x)$ бралась сумма ·тангенсоиды и дисперсионной кривой (рис 5):

$$F_1(x) = 100\left(1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{x-15}{2}\right) + \frac{25}{1+\left(\frac{x-28}{2}\right)^2},$$

эта кривая близка по форме к реальным кривым рентгеновского абсор-ционного спектра, и получающаяся из предыдущей кривая, близка п[о] форме эмиссионным рентгеновским полосам,

$$F_2(x) = \frac{-200}{\pi}\left(\operatorname{arctg}\frac{x-15}{2} - \operatorname{arctg}\frac{x-25}{3}\right) + \frac{25}{1+\left(\frac{x-28}{2}\right)^2}.$$

Математически определяемая исправленная форма нанесена на т[от] же график:

$$f_1(x) = 100\left[1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg}(x-15)\right] + \frac{50}{1+(x-28)^2}$$

и

$$f_2(x) = \frac{-200}{\pi}\left[\operatorname{arctg}(x-15) - \operatorname{arctg}\frac{x-25}{2}\right] + \frac{50}{1+(x-28)^2}.$$

Определенные по методу значения $f_1(x)$ и $f_2(x)$ нанесены на график (то[ч]ки). Отчетливо видно, что, несмотря на большую величину коэффициен[та] $\gamma/\beta=0{,}5$, точки не отступают от вычисленных кривых $f_1(x)$ и $f_2(x)$ бол[ее] чем на 5 % максимальной ординаты, а в большинстве случаев ошибка н[е] превышает 1%.

Преимущества метода перед указанными в начале настоящей стат[ьи] очевидны, ибо не приходится прибегать ни к каким расчетам для опред[е]ления параметров ступеней, как то приходится делать в случае методо[в] арктангенсоид, дисперсионных кривых и тригонометрических рядо[в]. В противоположность последнему изложенный в данной работе мето[д] свободен от краевых искажений. Недостатками метода является то, чт[о] его применение ограничено случаем дисперсионного искажения и с уве[-]личением отношения расширения к полуширине исправляемой линии точ[-]ность метода падает. В случае сложного спектра с многочисленными близко один к другому расположенными максимумами число отсчето[в] будет сравнительно велико.

В заключение выражаю искреннюю благодарность доктору физико[-]математических наук М. А. Блохину за советы и помощь при написани[и] данной работы.

Ростовский институт
сельскохозяйственного машиностроения

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химич[е]ских соединений и в сплавах, стр. 37. —Изд. АН СССР, М.—Л., 1950
2. Van Cittert P. H., ZS. f. Phys., 69, 289 (1931).
3. Van Cittert P. H., Burger H. C. ZS. f. Phys., 79, 722 (1932).
4. Чулановский В. М., Тиморева А. В., Известия АН СССР, Сери[я] физич., 11, 376 (1947).
5. Вайнштейн Э. Е., Успехи химии, 15, 269 (1946).
6. Блохин М. А., ДАН СССР, 107, 229 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

К. И. НАРБУТТ и И. С. СМИРНОВА

О ВЛИЯНИИ АКТИВАТОРА НА РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО КРИСТАЛЛА

На протяжении ряда последних лет группой исследователей [1—6] звиваются методы расчета тонкой структуры рентгеновского спектра глощения. Согласно представлениям, положенным в основу этих методов счета, наблюдаемая на опыте тонкая структура представляет собой ре- льтат суперпозиции линий селективного поглощения, соответствующих зрешенным правилами отбора переходам внутренних электронов на ободные возбужденные уровни, и непрерывного поглощения, связан- го с переходом внутренних электронов в область непрерывных значений ергии. С другой стороны, была высказана противоположная точка зрения природу тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения [7,8], гласно которой утверждалось, что тонкая структура рентгеновских спек- ов поглощения может возникнуть лишь в дефектных ионных кристаллах связана с переброском внутренних электронов на локальные уровни, язанные с дефектами решетки.

Кроме большого экспериментального материала, к которому успешно ыл применен развиваемый в работах [1—6] метод анализа тонкой струк- ры рентгеновских спектров поглощения, веским подтверждением спра- дливости этого взгляда на природу тонкой структуры могла бы явиться бота, в которой экспериментально было бы определено место локальных овней в тонкой структуре рентгеновского края поглощения. Теоретиче- и положение линий селективного поглощения, происхождение которых язано с переходом на локальные дефектные уровни, было предсказано работе [3] на примере кристалла KCl. В упомянутой работе было пока- но, что эти линии должны появиться между самой коротковолновой иссионной линией и первой линией селективного поглощения.

Недавно [9] была сделана попытка обнаружить в тонкой структуре —края поглощения хлора в кристалле KCl проявление дефектных уров- ей, подвергнув поглотитель предварительной мощной рентгенизации. этой работе не удалось обнаружить ожидаемого проявления дефектных овней, и вопрос, таким образом, оставался открытым. Тем не менее, ожно было надеяться обнаружить рентгеновское поглощение, связанное локальными уровнями в кристалле, подвергнув кристалл более сильному здействию, чем рентгенизация, а именно, введя в него активатор, тем мым создав в нем локальные уровни активатора. Этот вопрос и стал едметом наших исследований в настоящей работе.

В то же время можно было ожидать проявления влияния активатора а всю кристаллическую решетку, что могло сказаться на всей структуре ентгеновского спектра поглощения. С этой точки зрения работа связана исследованиями, в которых решается вопрос о влиянии малых добавок а тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения.

В качестве объектов исследования мы выбрали кристаллы NaJ (Tl) CsJ(Tl), нашедшие применение в сцинтилляционных счетчиках для реги- рации рентгеновых лучей. Кроме практического значения этих кристал- ов для рентгеновской спектроскопии, при выборе их в качестве объектов следования сыграл роль и тот факт, что нами уже была изучена [10] спериментально и теоретически тонкая структура L_{III}-спектров погло-

щения обоих компонентов в неактивированном кристалле CsJ и йода в неактивированном NaJ, что значительно упрощало задачу.

Техника эксперимента

L_{III}-спектры поглощения йода в кристаллах NaJ, CsJ, NaJ (Tl) и CsJ (Tl) и цезия в кристаллах CsJ и CsJ (Tl) были получены на длинноволновом фокусирующем рентгеновском спектрографе с кристаллом кварца в качестве анализатора. Использовались плоскости $(10\bar{1}0)$ во втором порядке отражения с дисперсией 6,91 XE мм$^{-1}$ в области L_{III}-края цезия и 6,53 XE мм$^{-1}$ в области L_{III}-края йода. Применялась фотографическая регистрация спектров с последующим фотометрированием на микрофотометре МФ-2 и усреднением по пяти микрофотометрическим кривым. Применялась весьма мелкозернистая фотопленка, благодаря чему вредное влияние зерна не сказывалось, и даже единичные кривые удовлетворительно выявляли структуру края поглощения. Опорными линиями для определения длин волн в области L_{III}-края йода служили III Co $K_{\alpha_{1,2}}$ и IV Cu K_{β_1}, а для L_{III}-края цезия — IV WL_{β_2} и III Co K_{β_1}. Для исследования нами были выбраны кристаллы NaJ (Tl) и CsJ(Tl), испробованные ранее как кристаллы для сцинтилляционного счетчика и обнаружившие хорошие качества при регистрации рентгеновских квантов. Ориентировочно содержание таллия в них составляло 0,01—0,1%. Особую трудность представлял выбор способа приготовления поглотителей. Необходимо было приготовить тонкие экраны, состоящие из неразрушенных мелких кристалликов люминофора, кроме того, следовало учесть сильную гигроскопичность кристалла NaJ. Поглотители готовились растиранием кристалла в вакуумном вазелиновом масле и нанесением полученной массы ровным тонким слоем на папиросную бумагу. Для соблюдения идентичности условий таким же способом были приготовлены и поглотители из неактивированных веществ. При таком способе приготовления трудно было определить толщину поглотителя, поэтому производилась многократная съемка спектров поглощения как активированных, так и неактивированных кристаллов с поглотителями различной толщины.

Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 1 приведены L_{III}-края поглощения цезия в активированном и неактивированном кристалле CsJ. Аналогично тому, как это сделано нами для L_{III}-края цезия в неактивированном кристалле CsJ [10], можно провести разложение L_{III}-края цезия в кристалле CsJ(Tl) на линии селективного поглощения, соответствующие переходам $2p$-электронов, на свободные полосы d-симметрии и выделить остаток, соответствующий переходам $2p$-электронов, на свободные полосы s-симметрии. В верхней части рис. 1 приведены выделенные при разложении L_{III}-краев цезия остатки, представляющие собой суммарное поглощение, связанное с переходами на полосы s-симметрии, начиная с $6s$. Как видно из рисунка, введение активатора приводит к расщеплению $6s$-полосы. Кроме того, как это и ожидалось, с длинноволновой стороны появляются слабые максимумы поглощения, которые мы связываем с переходами $2p$-электронов на локальные уровни.

Такое же проявление локальных уровней наблюдается и в L_{III}-спектре йода в кристалле CsJ(Tl) (рис. 2). Влияние активатора на s-полосы в этом случае выражено менее четко.

В целях устранения сомнений относительно возможного влияния толщины поглотителя на проявляющуюся структуру, L_{III}-спектры поглощения йода в NaJ и NaJ(Tl) были сняты при минимально и максимально возможных толщинах поглотителей. Результаты приведены на рис. 3 и 4. Из их сравнения видно, что разница в структуре краев в случае активи-

рванного и неактивированного поглотителей обусловлена не возможным азличиием их толщин, а влиянием активатора. И в случае кристалла NaJ ведение активатора приводит к появлению дополнительных максимумов оглощения с длинноволновой стороны края и к расщеплению $6s$-полосы.

Таким образом, изменения в структуре L_{III}-краев поглощения йода цезия в кристаллах NaJ и CsJ при введении активатора сводятся к следующему.

1. С длинноволновой стороны края появляется дополнительная структура в виде слабых максимумов поглощения или перегибов на длинноволновой ветви края поглощения.

2. Изменяется структура, связанная с переходами $2p$-электронов на вободные полосы s-симметрии (начиная с $2p \to 6s$).

3. Край поглощения галоида смещается в длинноволновую сторону, металла — в коротковолновую; величина смещения 0,6—1eV. Два оследних эффекта, по-видимому, являются проявлением общего влияния алой примеси на систему энергетических зон в кристалле.

Как уже говорилось, в проведенной недавно работе [9] не удалось обнаружить в тонкой структуре рентгеновского K-спектра поглощения хлора кристалле KCl проявления локальных уровней, созданных мощной рентгенизацией кристалла. В упомянутой работе степень рентгенизации кристалла была такова, что можно было ожидать появления в нем значительного числа локальных уровней, порядка 0,1% от общего числа атомов кристалле. В исследованных нами активированных кристаллах число окальных уровней было не больше, чем в работе [9], поскольку содержание таллия в них не превышало 0,1%. Тем не менее, в случае активированного кристалла проявление локальных уровней в рентгеновском спектре поглощения удалось обнаружить. Таким образом, для того чтобы обнаружить в рентгеновском спектре проявление локальных уровней, оказалась существенной не количественная сторона дела, а качественное отличие локальных уровней, создаваемых активатором.

Как было показано [2], на основании анализа структуры края поглощения возможно вычислить длины волн линий ультрафиолетового спектра ри условии, что нам известно энергетическое положение последней заполненной зоны в кристалле. Эта величина может быть определена, если известна длина волны последней эмиссионной линии рентгеновского спектра анной серии.

В случае йода переход с последней заполненной полосы $O_{II,III}$ на $_{III}$-уровень запрещен правилами отбора, так что непосредственное пределение относительного положения последней заполненной зоны не редставляется возможным. Однако можно искусственным путем определить положение последней эмиссионной линии, воспользовавшись значением терма для линии $\gamma_4\gamma'_4$, соответствующей переходу $O_{II,III} \to L_I$ и оотношением

$$O_{II,III} \to L_{III} = (O_{II,III} \to L_I) - (L_{III} \to L_I).$$

Ниже приводится расчет для кристалла NaJ.

Для определения разности термов $L_{III} - L_I$ нельзя пользоваться табличными значениями термов L_I и L_{III}, вычисленными, как это обычно елается, по точкам перегиба длинноволновых ветвей краев поглощения. оскольку первые максимумы поглощения в краях L_I и L_{III} соответствуют ереходам с уровней L_I и L_{III}, соответственно, на полосы $P_{II,III}$ и $O_{IV,V}$, взятая таким образом разность включает в себя и разность между конечными полосами перехода, т. е.

$$(P_{II,III} - L_I) - (O_{IV,V} - L_{III}) = (L_{III} - L_I) - (O_{IV,V} - P_{II,III}).$$

Чтобы по L_I- и L_{III}-краям поглощения определить разность $L_{III}—L_I$, ледует брать не точки перегиба на длинноволновой ветви края погло-

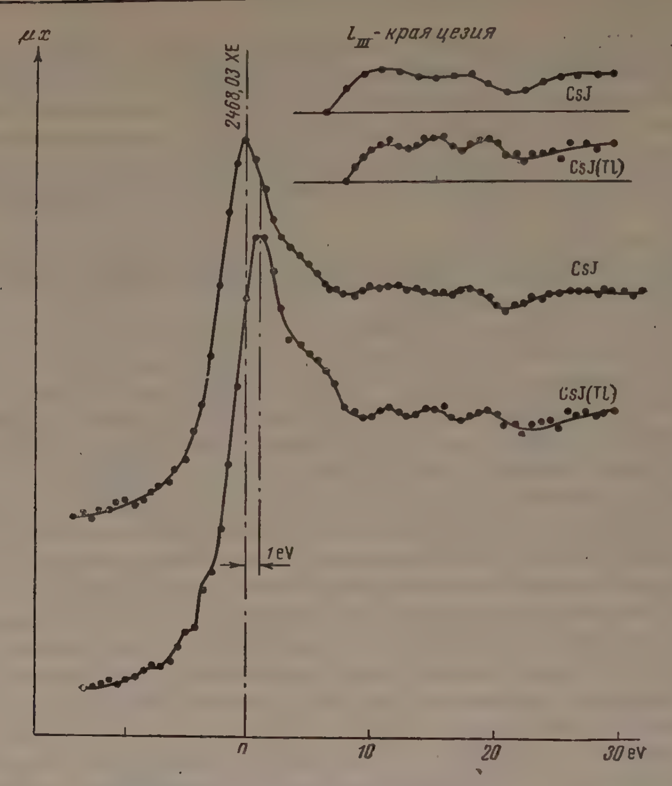


Рис. 1. Экспериментальные рентгеновские L_{III}- спектры поглощения цезия в кристаллах CsJ и CsJ(Tl). В верхней части рисунка приведены s-остатки, выделенные при анализе спектров и соответствующие поглощению, связанному с перебросом $2p$-электронов на уровни s-симметрии

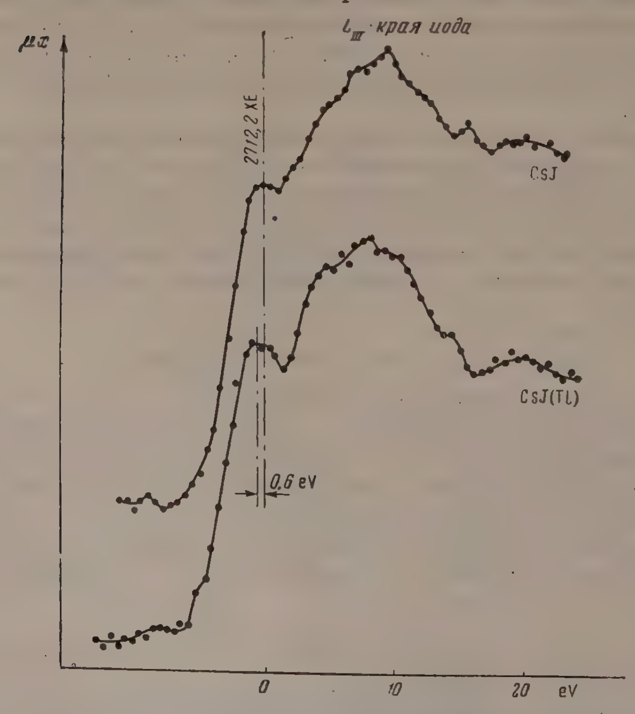


Рис. 2. Экспериментальные рентгеновские L_{III}-спектры поглощения йода в кристаллах CsJ и CsJ(Tl)

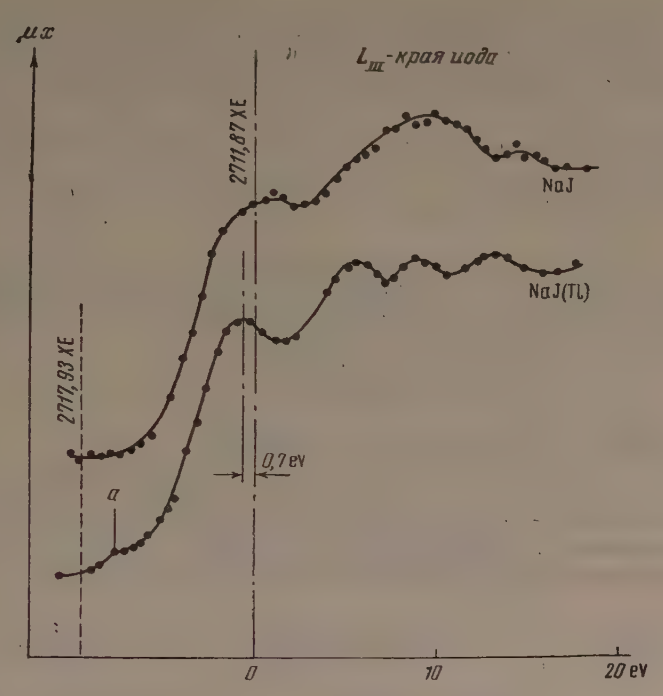


Рис. 3. Рентгеновские L_{III}-спектры поглощения йода в кристаллах NaJ и NaJ(Tl), полученные при минимальной толщине поглощающего экрана

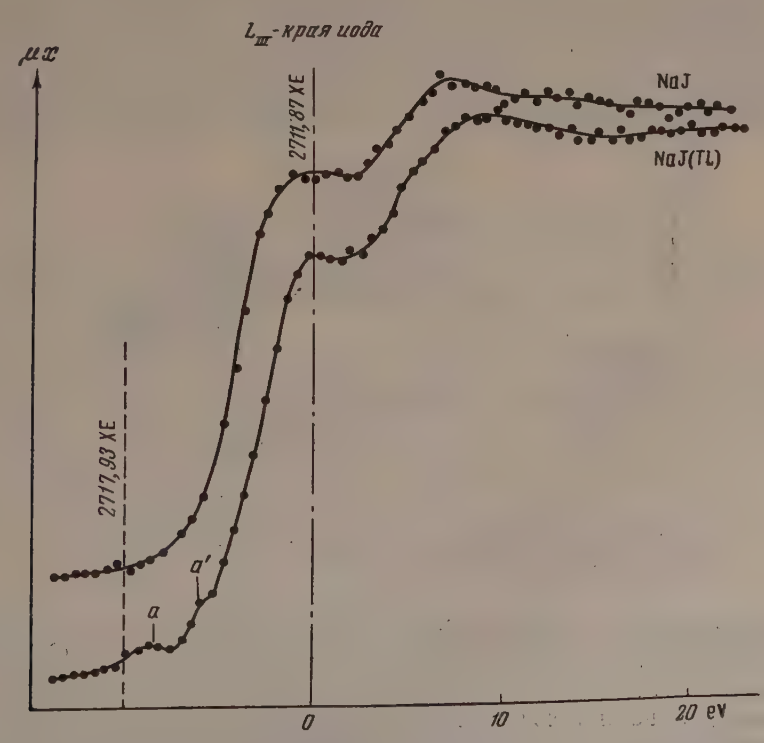


Рис. 4. Рентгеновские L_{III}-спектры поглощения йода в кристаллах NaJ и NaJ(Tl), полученные при максимальной толщине поглощающего экрана

щения, а точки перегиба арктангенсоид в разложениях краев, соответ-ствующие непрерывному поглощению. Этим путем нами были получены для точек перегиба истинных краев поглощения следующие значения:

$$\text{для } L_{\mathrm{I}}\text{-истинного края } \lambda = 2378{,}76 \text{ XE}; \ \frac{\nu}{R} = 383{,}08,$$

$$\text{для } L_{\mathrm{III}}\text{-истинного края } \lambda = 2708{,}18 \text{ XE}; \ \frac{\nu}{R} = 336{,}48.$$

Линия $\gamma_4\gamma_4'$ была получена нами первичным методом при пониженном режиме рентгеновской трубки. При вычислении ее длины волны были использованы в качестве опорных линий IV WL_{β_2} и II CuK_{α_2}. Было получено

$$\lambda_{\gamma_4,\gamma_4'} = 2386{,}22 \text{ XE}$$

и соответствующее значение терма $\frac{\nu}{R} = 381{,}88$.

Пользуясь определенным нами указанным выше способом значением разности термов $(L_{\mathrm{I}} - L_{\mathrm{III}})$ и термом линии $\gamma_4\gamma_4'$, мы определили относи-тельное положение (по отношению к L_{III}-краю) последней эмиссионной линии, характеризующее положение последней заполненной электронами полосы:

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{L_{\mathrm{III}} \to O_{\mathrm{II,III}}} = 381{,}88 - (383{,}08 - 336{,}48) = 335{,}28,$$

$$\lambda_{L_{\mathrm{III}} \to O_{\mathrm{II,III}}} = 2717{,}93 \text{ XE}.$$

Положение этой линии изображено на рис. 3 и 4 пунктиром.

Используя последнее значение, можно оценить длину волны полосы в оптическом спектре кристалла NaJ(Tl), соответствующей слабому мак-симуму поглощения *a* (см. рис. 3—4), появившемуся в длинноволновой части L_{III}-края при введении активатора. Нами получено значение $\lambda = 5600$ Å, находящееся в хорошем согласии с обнаруженной эксперимен-тально [11] длиной волны *F*-полосы поглощения в кристалле NaJ(Tl) $\lambda_{\text{эксп}} = 5880$ Å. Длина волны полосы в оптическом спектре, соответствующей

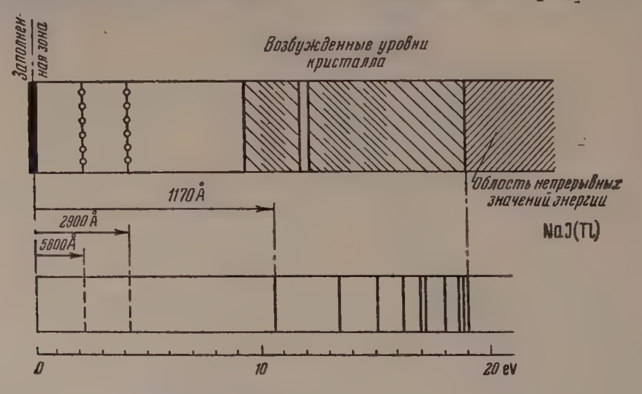


Рис. 5. Энергетическая схема кристалла NaJ(Tl), по-строенная на основании рентгено-спектральных данных

слабому максимуму поглощения *a′* (см. рис. 4), более четко проявившемуся при увеличении толщины поглотителя, равна 2900 Å. Экспериментально для кристалла NaJ(Tl) была найдена полоса 2930 Å [12]. Соответствие вы-численных длин волн полос ультрафиолетового поглощения с измеренными экспериментально следует признать вполне удовлетворительным, поскольку точность наших измерений не превышает 0,11eV, что соответствует ошибке в вычислении длин волн в оптической области ± 300 Å.

На основании полученных экспериментальных данных по рентгенов-кому спектру поглощения кристалла NaJ(Tl) и проведенного анализа ого спектра была построена энергетическая схема кристалла NaJ(Tl) ис. 5). На этой схеме указано положение последней заполненной полосы, также энергетическое положение локальных уровней, штриховкой пока-ны возбужденные полосы кристалла; стрелками изображены электрон-ые переходы, соответствующие полосам, которые должны наблюдаться оптическом спектре данного кристалла.

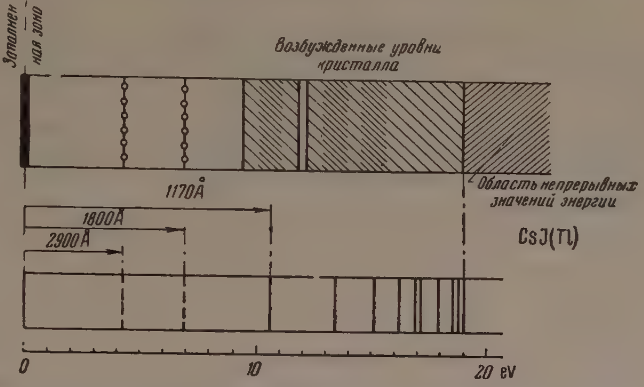


Рис. 6. Энергетическая схема кристалла CsJ(Tl), построенная на основании рентгеноспектральных данных

Аналогичная энергетическая схема была построена и для кристалла sJ(Tl) (рис. 6). Следует отметить, что в случае кристалла CsJ(Tl) локаль-ые уровни проявились как в L_{III}-спектре поглощения йода, так и в L_{III}-пектре поглощения цезия, причем их энергетическое положение по от-ошению к положению селективных линий поглощения d-серий, в пре-елах ошибки эксперимента, оказалось одинаковым. Из наших расчетов ледует, что в оптическом спектре кристалла CsJ(Tl) должны наблюдаться ледующие полосы: 2990, 1800, 1170 Å. По литературным источникам для того кристалла была обнаружена полоса с длиной волны 2900 Å [12].

Выводы

1. Обнаружено влияние активатора на рентгеновский спектр погло-щения люминесцентного кристалла на примере кристаллов NaJ и CsJ, ктивированных таллием.

2. С длинноволновой стороны от скачка поглощения в L_{III}-спектрах оглощения йода и цезия в кристалле CsJ(Tl) и йода в кристалле NaJ(Tl) бнаружено появление дополнительных максимумов поглощения, нергетическое положение которых соответствует переходам электронов а локальные уровни.

3. На основе анализа длинноволновой ветви L_{III}-спектра поглощения ода в кристалле NaJ(Tl), а также L_{III}-спектров поглощения йода и це-ия в кристалле CsJ(Tl) вычислены значения длин волн полос в оптиче-кой области. Эти значения находятся в удовлетворительном согласии найденными в оптике экспериментально длинами волн полос поглоще-ния, в частности с длиной волны F-полосы кристалла NaJ(Tl).

4. Изменения с коротковолновой стороны от скачка поглощения в L_{III}-спектрах поглощения йода и цезия в кристаллах NaJ и CsJ, наблю-даемые при введении активатора, сводятся к расщеплению второго интен-ивного максимума поглощения, что, согласно проведенному нами анализу, указывает на расщепление 6s-полосы, по крайней мере, на две полосы.

5. При введении активатора край поглощения галоида смещаетс в длинноволновую сторону, а металла — в коротковолновую, на величин около 1eV.

6. На основании полученных в настоящей работе рентгеноспектрал ных данных построены энергетические схемы кристаллов NaJ(Tl) и CsJ(Tl

ИГЕМ
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ 23, 593 (1952).
2. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., ДАН ССС 82, 701 (1952).
3. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., ДАН ССС 87, 381 (1952).
4. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 2 521 (1954).
5. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ДАН ССС 105, 1196 (1955).
6. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., см. настоя щий номер журнала, стр. 1351.
7. Костарев А. И., ЖЭТФ, 22, 628 (1952).
8. Костарев А. И., Боровский И. Б., ЖЭТФ, 26, 377 (1954).
9. Баринский Р. Л., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по приме нению рентгеновых лучей к исследованию материалов, стр. 84, ЛОНИТОМАШ Л., 1955.
10. Смирнова И. С., Нарбутт К.И., см. настоящий номер журнала, стр.1375
11. Landolt-Börnstein, Atom und Molekularphysik, 4 Teil, Kristalle S. 982, — Springer-Verlag, 1955.
12. Hilsh R., Phys. f. ZS., 38, 1031 (1937).

И. С. СМИРНОВА и К. И. НАРБУТТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Плодотворный подход к решению вопросов структуры рентгеновских спектров поглощения мы видим в последовательном изучении спектров объектов возрастающей сложности, начиная с газов. Известно, что на этом пути уже удалось достигнуть положительных результатов [1—4].

Переходя к изучению структуры рентгеновских спектров поглощения твердых тел, мы в первую очередь останавливаемся на группе щелочно-галоидных соединений. Работа по анализу спектров калия и хлора в ионном кристалле KCl [5, 6] и работа, посвященная анализу K-спектров галогенидов калия [7], показали, что наличие систематического экспериментального материала по ионным кристаллам позволяет не только провести анализ спектров с единой точки зрения, но и выявить некоторые важные закономерности. Исследованием тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения щелочно-галоидных соединений занимались ряд исследователей. Все щелочно-галоидные соединения приведены в следующей таблице; кружочком обведены те элементы, рентгеновские спектры поглощения которых уже исследовались.

LiF	Li(Cl)	LiBr	LiJ
(Na)F	(Na)(Cl)	(Na)Br	(Na)J
(K)F	(K)(Cl)	(K)Br	(K)J
RbF	Rb(Cl)	RbBr	RbJ
CsF	Cs(Cl)	CsBr	CsJ

Так, K-спектры натрия во всех галогенидах натрия были экспериментально исследованы Рулом [8], а L_{III}-спектры натрия — О'Брайеном [9]. K-спектры калия во всех галогенидах калия исследованы в уже цитированной работе [7], а также в работах Гришки [10] и Кийоно [11]; K-спектры хлора экспериментально и теоретически исследованы Баринским [12].

Мы ставили целью по возможности завершить экспериментальное исследование этой группы соединений в той мере, в какой это позволяли экспериментальные возможности, которыми мы располагали. Если исключить из рассмотрения ультрадлинноволновую область рентгеновского спектра (спектры поглощения лития и фтора), то, как видно, неисследованными до последнего времени оставались спектры йода в ряду йодидов, брома — в ряду бромидов, а также цезия и рубидия в их галогенидах. В настоящем

сообщении излагаются результаты исследования структуры L_{III}-спектров поглощения йода в йодидах всех щелочных металлов (LiJ, NaJ, KJ, RbJ, CsJ) и L_{III}-спектров поглощения цезия во всех его галоидных соединениях (CsF, CsCl, SsBr, CsJ). Рентгеновские спектры поглощения брома в ряду бромидов и рубидия в его галогенидах также исследованы нами, но полученные результаты излагаются в отдельной статье.

Методика эксперимента

Спектры поглощения йода в йодидах щелочных металлов и цезия в галогенидах цезия были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе с изогнутым кристаллом кварца в качестве анализатора во втором порядке отражения от плоскостей $(10\bar{1}0)$ с дисперсией 6,913 XE мм$^{-1}$ в области L_{III}-края цезия и 6,53 XE мм$^{-1}$ в области L_{III}-края йода. Эти спектры получены фотографическим методом с последующим фотометрированием на микрофотометре МФ-2 и усреднением по пяти микрофотометрическим кривым. Применялась весьма мелкозернистая фотопленка, благодаря чему вредное влияние зерна было исключено, и даже единичные кривые удовлетворительно выявляли структуру края поглощения. Опорными линиями при определении длин волн элементов структуры L_{III}-края йода служили III Co$K_{\alpha_{1,2}}$ и IV Cu K_{β_1}, а для L_{III}-края цезия IV WL_{β_2} и III CoK_{β_1}. Поглотители готовились путем промачивания папиросной бумажки в водном растворе исследуемого вещества. Толщины поглотителей подбирались экспериментально. При исследовании L_{III}-краев J эффективная толщина поглотителя была порядка 5 μ йода, а для L_{III}-краев Cs 5—8 μ цезия.

Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 1 приведены полученные нами L_{III}-спектры цезия во всех галогенидах и L_{III}-спектры йода во всех йодидах.

Переходя к интерпретации полученных результатов, следует отметить, что только наличие систематического материала, т. е. результатов исследования L_{III}-спектров цезия во всей серии галогенидов и L_{III}-спектров йода во всех йодидах, позволило разобраться в полученных результатах, применив к данному случаю общий метод анализа структуры краев поглощения, развитый в ряде уже цитированных [2, 3, 5, 7] работ. Специфика рассматриваемого случая состоит в том, что мы имеем дело с L_{III}-спектром поглощения, в то время как ранее рассматривались только K-спектры.

L_{III} -спектр поглощения мы представляем себе как результат суперпозиции линий селективного поглощения, соответствующих разрешенным правилами отбора переходам $2p$-электронов на свободные полосы s- и d-симметрии ($2p \rightarrow ns$ и $2p \rightarrow nd$). Как минимум, L_{III} -спектр есть суперпозиция двух серий линий: серии s и серии d; но это лишь в простейшем случае. Как было показано на примере K-спектров поглощения K и Cl в ионном кристалле KCl [5], K-спектр каждого из компонентов кристалла представляет собой суперпозицию двух серий линий селективного поглощения: основной и побочной. Применяя эти представления к рассматриваемому случаю, мы должны ожидать наличие в L_{III}-спектре, соответственно, четырех серий: двух s-серий (основной и побочной) и двух d-серий (основной и побочной).

Обратимся к анализу на этой основе полученных нами спектров поглощения, причем мы выбираем для более подробного анализа кристалл CsJ, поскольку в данном случае были исследованы оба компонента соединения. При рассмотрении L_{III} -краев цезия мы видим на всех краях хорошо выраженную интенсивную белую линию. Естественно предположить, что ее происхождение связано с электронными переходами $2p \rightarrow 5d$. Таким

образом устанавливается начало основной *d*-серии. Бугор в коротковолновой части края, интенсивность которого максимальна в случае наиболее ионного соединения CsF и снижается по мере перехода к последующим соединениям меньшей ионности (до CsJ), мы связываем с переходами в s-состояния. Первый максимум основной *d*-серии выражен хорошо, наплыв с коротковолновой стороны главного максимума мы отождествили со второй линией основной *d*-серии и в этом предположении вычислили эффективное квантовое число n^* для основной *d*-серии ($n^*=1{,}41$). Была построена вся основная *d*-серия и истинный край. Суммарная кривая вычтена из экспериментальной и получен остаток в виде двух линий, что указывало на существование второй *d*-серии. Этот остаток был представлен в виде серии с $n^*=1{,}55$.

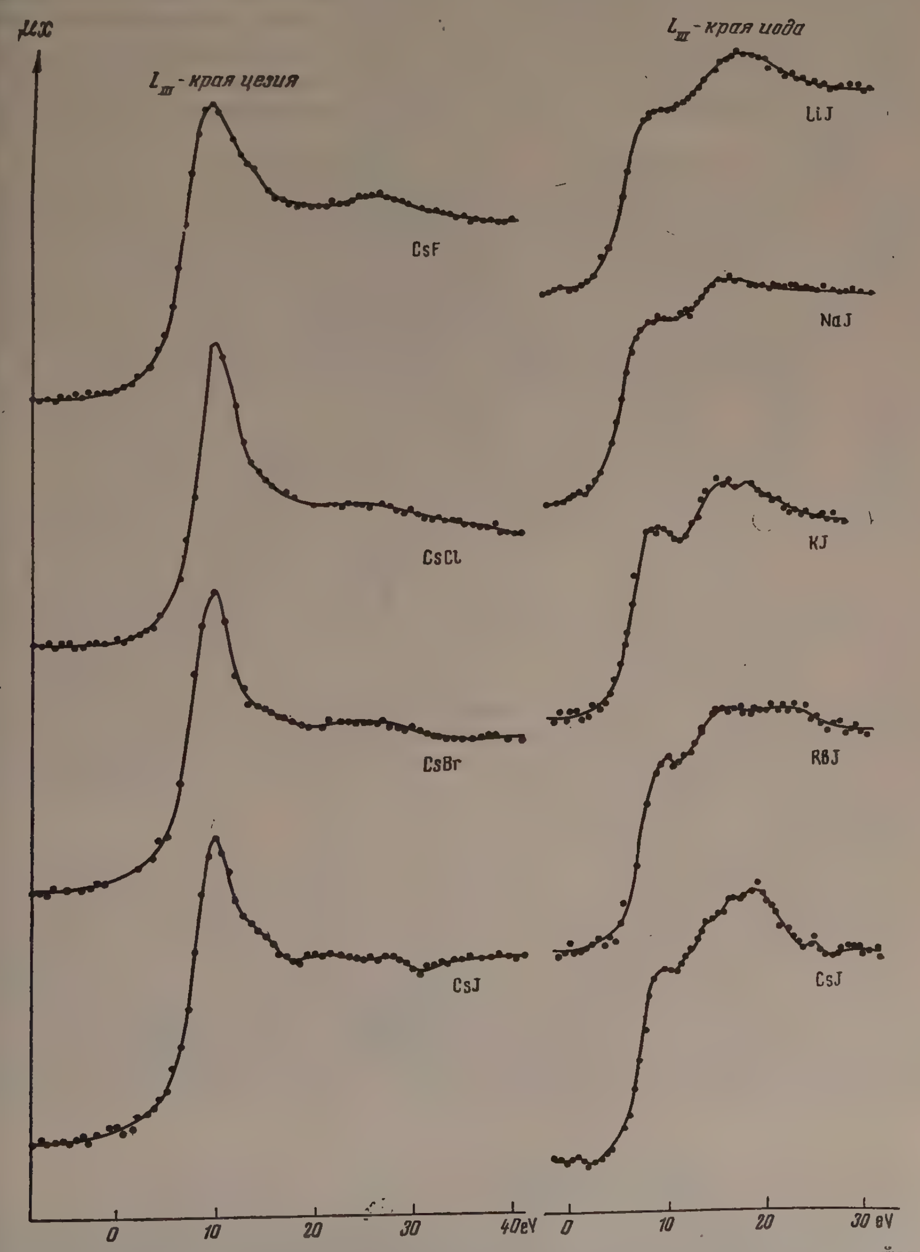


Рис. 1. Экспериментальные рентгеновские L_{III}-спектры поглощения цезия и йода в щелочно-галоидных соединениях

На рис. 2 изображено проведенное нами разложение. Здесь изображены селективные линии основной d-серии, а побочная d-серия заштрихована. Суммарная кривая для d-серий дана пунктиром. Получающийся остаток в коротковолновой части идентифицируется с переходами в s-состояния, начиная с $6s$, и содержит в себе две s-серии (основную и побочную).

Обратимся теперь к L_{III}-спектру йода. Исходя из общих представлений [5,7], порядок расположений серий должен оставаться тем же, что и в L_{III}-спектре цезия. Поэтому первый максимум L_{III}-края йода мы совместили с первым максимумом L_{III}-края цезия. Такое совмещение позволило определить положение первой линии побочной d-серии L_{III}-спектра йода. Положение первой линии основной d-серии йода определяется по положению первой линии побочной d-серии в спектре цезия. Пользуясь теми же, что и в случае L_{III}-края цезия, эффективными квантовыми числами ($n^*_{Cs} = 1{,}41$ и $n^*_J = 1{,}55$), мы построили основную и побочную d-серии. Остаток, полученный при вычитании суммарной кривой из экспериментальной, содержит в себе две s-серии (изображен в верхней части рис. 2).

Обращают на себя внимание некоторые особенности в структуре L_{III}-краев цезия и йода в кристалле CsJ. В спектре цезия основная d-серия намного интенсивнее побочной, тогда как в L_{III}-спектре йода побочная d-серия приближается по интенсивности к основной. Объяснение этому, по-видимому, следует искать в разной степени оформления $5d$-оболочки у йода и у цезия (атомные номера Cs^{55} и J^{53}), а также в том обстоятельстве, что заполнение $5d$-оболочки начинается с атомного номера 57.

Из проведенного нами анализа спектров поглощения цезия и йода (рис. 2) видно, что в спектре L_{III}J s-состояния выражены лучше, чем в спектре L_{III} Cs, что находится в соответствии с тем фактом, что $6s$-оболочка в йоде свободна, а $6s$-оболочка цезия частично заполнена.

Аналогичное разложение можно было бы провести и для остальных соединений, но и не осуществляя такого разложения, из рассмотрения формы экспериментальных кривых (рис. 1), заранее можно сделать вывод, что в L_{III}-спектрах цезия в галогенидах по мере перехода от йода к фтору остаток, который мы связываем с переходами $2\,p \rightarrow ns (n \geqslant 6)$, будет расти, что связано с максимальной ионностью соединения CsF. Точнее можно сказать что с увеличением степени ионности соединения должна возрастать интенсивность основной s-серии. Наоборот, в L_{III}-спектрах йода степень ионности соединения не должна сильно сказываться на общей величине s-остатка, поскольку $6s$-оболочка йода в рассматриваемых соединениях не принимает участия в химической связи. Изменение степени ионности будет однако влиять на интенсивность побочной s-серии, что может вызвать изменение формы s-остатка.

Нами были определены длины волн, соответствующие характерным точкам исследованных спектров. При этом оказалось, что длина волны главного максимума в L_{III}-спектрах цезия остается неизменной во всех соединениях цезия и равна $2468{,}03 \pm 0{,}05$ XE. В свете развитых здесь представлений о структуре L_{III}-спектра цезия это означает, что длина волны селективной линии $2p \rightarrow 5d$ основной серии, определяющей в основном положение главного максимума, остается неизменной во всех соединениях цезия. Напротив, длина волны первого (более низкого) максимума поглощения в L_{III}-спектрах йода существенно меняется при переходе от соединения к соединению. Нами получены следующие значения:

LiJ	$2711{,}55 \pm 0{,}06$ XE	RbJ	$2711{,}87 \pm 0{,}06$ XE
NaJ	$2711{,}87 \pm 0{,}06$ XE	CsJ	$2712{,}20 \pm 0{,}06$ XE.
KJ	$2712{,}13 \pm 0{,}06$ XE		

В свете развитых здесь представлений, а также учитывая постоянство длины волны первого максимума в L_{III}-спектре поглощения цезия, факт вариации длины волны первого максимума в L_{III}-спектре поглощения йода

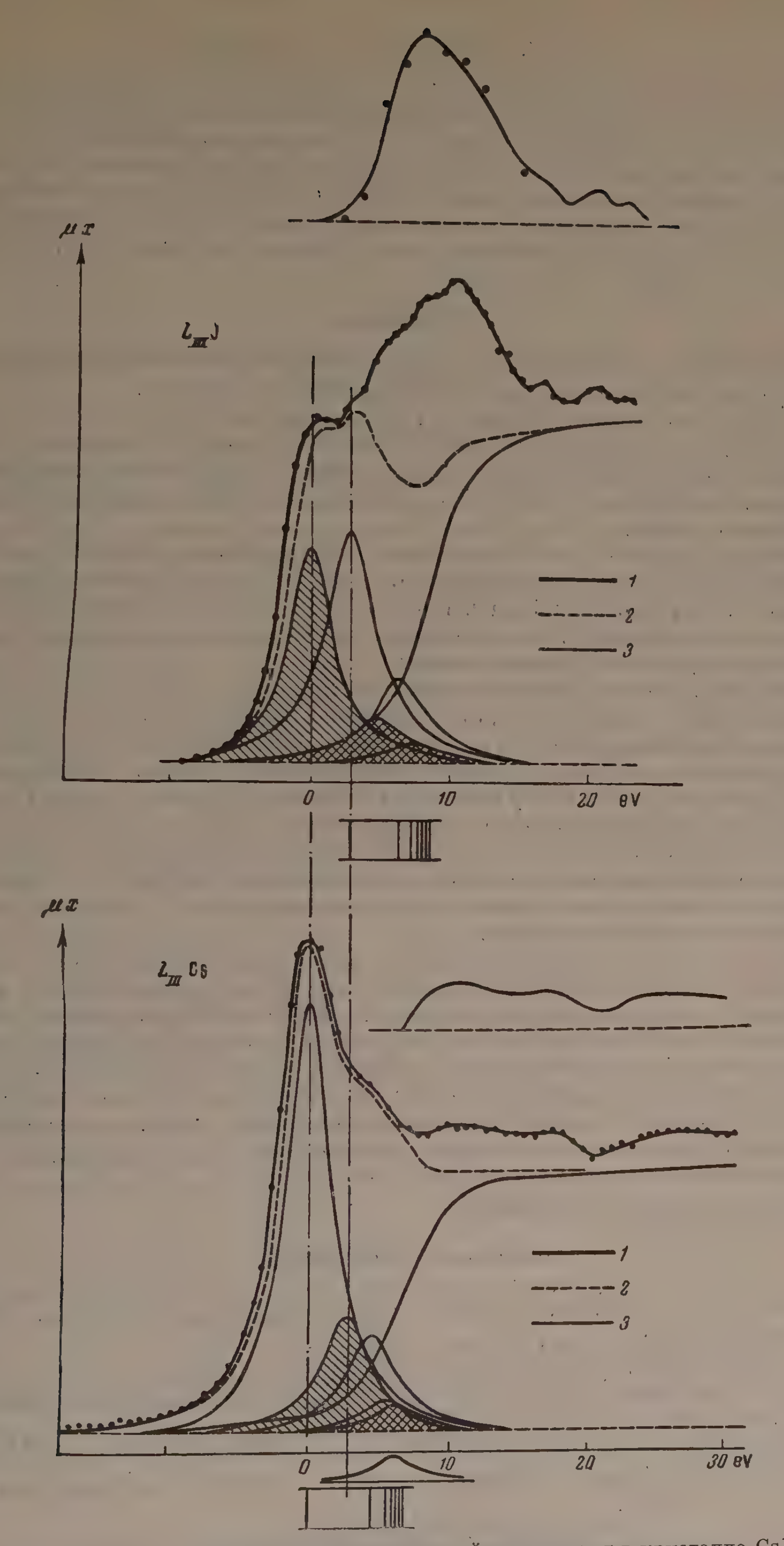


Рис. 2. Рентгеновские L_{III}-спектры поглощения йода и цезия в кристалле CsJ : *1*— экспериментальные кривые, *2* — теоретическая суммарная кривая для главной и побочной *d*-серий, *3* — линии селективного поглощения главной *d*-серии и непрерывное поглощение; побочная *d*-серия заштрихована. В верхней части каждого рисунка изображены *s*-остатки, получающиеся при вычитании суммарных теоретических кривых для главной и побочной *d*-серий из экспериментальных кривых поглощения, содержащие в себе главную и побочную *s*-серии

можно понять как результат изменения соотношения интенсивностей основной и побочной d-серии (рис. 2). Из сказанного также вытекает, что энергетическое положение линий селективного поглощения, связанных с электронными переходами типа $2p \rightarrow nd$, не зависит от химической связи. Этот результат интересно сопоставить с обнаруженным в работе [13] фактом энергетического смещения всего спектра при введении в кристалл небольших добавок (активатора).

Выводы

1. Исследованы L_{III}-края поглощения цезия во всех галогенидах цезия и L_{III}-края поглощения йода во всех щелочных йодидах.

2. Проведен анализ структуры L_{III}-края цезия и L_{III}-края йода в кристалле CsJ на основе представления о том, что L_{III}-спектр является результатом суперпозиции четырех серий линий селективного поглощения (основной и побочной d-серий и основной и побочной s-серий) и непрерывного поглощения.

3. L_{III}-спектры цезия в галогенидах цезия характеризуются интенсивным первым максимумом поглощения и слабым вторым максимумом. Напротив, в L_{III}-спектрах йода в группе йодидов первый максимум поглощения меньше второго. Эти особенности указанных спектров могут быть объяснены двумя обстоятельствами:

а) соотношением интенсивностей основной и побочной d-серий: в спектрах цезия побочная серия сильно подавлена, тогда как в спектрах йода интенсивность основной и побочной серий приблизительно одинаковы;

б) различием в заполнении $6s$-оболочки йода и цезия: у йода эта оболочка свободна, тогда как у цезия она частично заполнена, что обусловливает существенно различную интенсивность s-серий в спектрах Cs и J.

4. Вариация структуры L_{III}-спектров поглощения цезия и йода при переходе от соединения к соединению в основном сводится к изменению интенсивности и формы второго максимума поглощения, который мы связываем с переходами $2p \rightarrow ns$.

5. Длина волны первого максимума в L_{III}-спектрах цезия остается неизменной для всех галогенидов. Длина волны первого максимума в L_{III}-спектрах йода варьирует в пределах 0,65 XE (1,4 eV). Эти данные, наряду с предложенной интерпретацией структуры спектров, позволяют сделать вывод о том, что энергетическое положение линий селективного поглощения не зависит от химической связи; последняя влияет лишь на отношение интенсивностей линий основной и побочной серии, что приводит к смещению наблюдаемого на опыте максимума, представляющего собой сумму основной и побочной серий линий.

ИГЕМ Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 231 (1951).
2. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 23, 593 (1952).
3. Нарбутт К. И., ДАН СССР, 93, 21 (1953).
4. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 780 (1956).
5. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., ДАН СССР, 82, 701 (1952).
6. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., ДАН СССР, 87, 381 (1952).
7. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ДАН СССР, 105, 1196 (1955).
8. Rule K. C., Phys. Rev., 66, 119 (1944).
9. O'Bryan H. M. Phys. Rev., 57, 995 (1940).
10. Trischka J., Phys. Rev., 67, 313 (1945).
11. Kiyono S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Ser. 1, 36, *1* (1952).
12. Баринский Р. Л., см. настоящий номер журнала стр. 1381.
13. Нарбутт К. М., Смирнова И. С., см. настоящий номер журнала, стр. 1367.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Р. Л. БАРИНСКИЙ

K-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРА В ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Введение

В работах [1—4] было показано, что рентгеновские *K*-спектры поглощения некоторых щелочно-галоидных кристаллов и молекул газов, включающих два различных атома, можно представить в виде суперпозиции двух серий линий поглощения и непрерывного поглощения. При этом существенно, что построение каждой серии линий и непрерывного поглощения проводилось в соответствии с формулами, полученными, исходя из модели водородоподобного атома. Произвольным оказывался только выбор взаимного положения двух серий и их относительной интенсивности. Однако при наличии экспериментальных данных по *K*-спектрам поглощения обоих компонентов молекулы или кристалла отпадал также произвол и в выборе этих двух величин, и *K*-спектры поглощения обоих компонентов молекулы или кристалла можно было представить в виде двух серий линий достаточно однозначно.

В результате проведенного таким способом разложения *K*-спектров поглощения K в кристаллах KF, KCl, KBr и KJ [4] оказалось, что протяженность «побочной» серии линий поглощения и относительная интенсивность «основной» и «побочной» серий, подчиняются вполне определенным закономерностям, а именно, зависят от поляризуемости и атомного номера аниона. Этот вывод был получен, правда, только на примере *K*-спектров поглощения K в кристаллах KF, KCl, KBr и KJ, и его физический смысл, так же как и физический смысл основного вывода о возможности представления *K*-спектров поглощения молекул и ионных кристаллов в виде суперпозиции двух серий линий, оставался недостаточно выясненным.

Таким образом, наличие дополнительного экспериментального материала по *K*-спектрам поглощения молекул и кристаллов с непрерывно изменяющимися свойствами одного из компонентов (как это имело место в ряду KF, KCl, KBr и KJ) позволило бы, по-видимому, уточнить полученные ранее выводы и создать основу для разработки конкретной теоретической модели, из которой непосредственно вытекали бы полученные ранее эмпирические выводы.

В качестве объектов исследования были выбраны *K*-спектры поглощения хлора в хлоридах щелочных металлов Li, Na, K, Rb и Cs. Соответствующие кристаллы (кроме CsCl) обладают простейшей кубической решеткой и включают в себя катионы с последовательно изменяющимися параметрами: ионным радиусом, поляризуемостью, потенциалом ионизации и т. д., что должно было бы найти непосредственное отражение в характере тонкой структуры *K*-спектров поглощения хлора в этих кристаллах

Экспериментальные результаты

K-спектры поглощения хлора в хлоридах Li, Na, K, Rb и Cs исследовались на вакуумном рентгеновском спектрографе с кристаллом кварца (плоскость призмы), изогнутым по радиусу 0,5 м. Спектры регистрировались в первом порядке отражения на мелкозернистую позитивную кинопленку.

Дисперсия прибора составляла 14 X мм⁻¹ (9 eV мм⁻¹). Рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом работала при режиме 30—50 mA и 5,5 kV. Экспозиция составляла 5—8 час. Спектры фотометрировались на микрофотометре МФ-2 и 4—5 точках на различной высоте спектра с последующим усреднением результатов по 3—5 пленкам.

Образцы для исследования приготовлялись прессованием порошка химически чистого соединения между двумя папиросными бумажками.

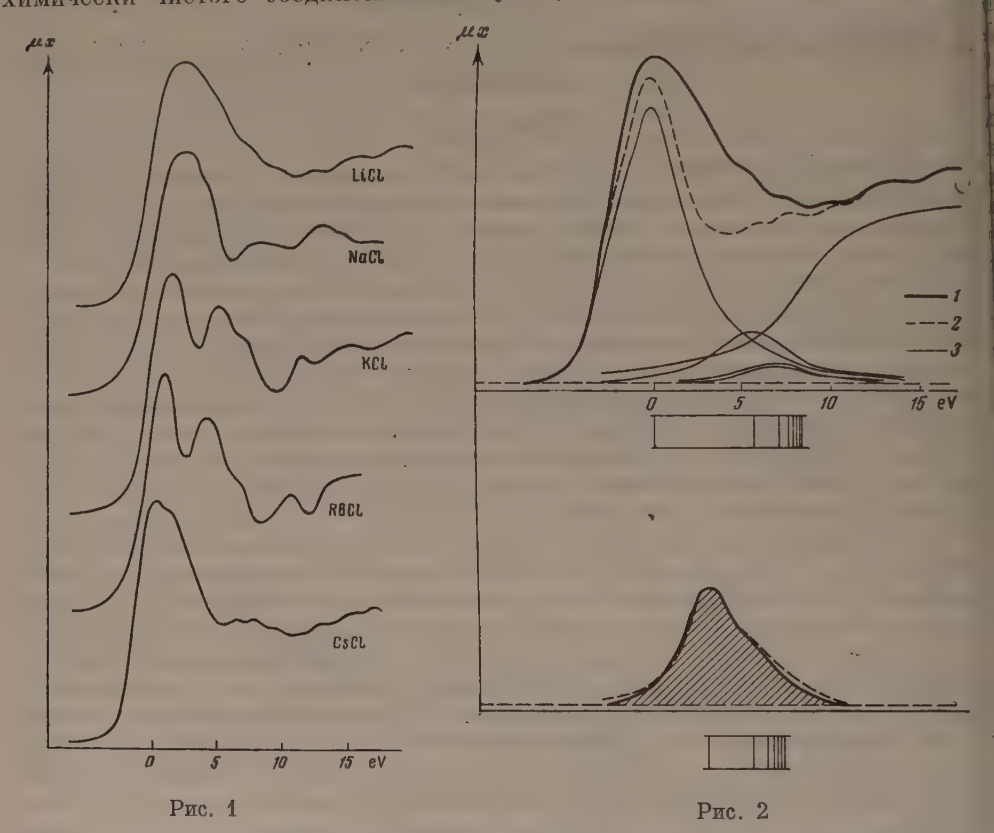


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. *K*-спектры поглощения хлора в соединениях LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl

Рис. 2. *K*-спектр поглощения хлора в LiCl: *1* — экспериментальные данные, *2* — отдельные компоненты разложения «основной» серии линий, *3* — суммарная теоретическая кривая «основной» серии.

Нижняя половина рисунка: заштрихована разность экспериментальной и суммарной теоретической кривых (основной серии), пунктир — суммарная теоретическая кривая „побочной“ серии линий (эти же обозначения относятся к рис. 3—6 и 9)

Толщина полученного таким способом поглотителя определялась взвешиванием и варьировала от 3 до 7 мг см$^{-2}$. Наилучшие результаты давали тонкие поглотители ($\sim$ 3 мгсм$^{-2}$).

Исключительно сильная гигроскопичность LiCl потребовала разработки специальной методики приготовления и взвешивания этого вещества, окончательная просушка которого происходила в условиях высокого вакуума непосредственно в баке спектрографа.

На рис. 1 приведены микрофотометрические кривые *K*-спектров поглощения хлора в соединениях LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl, пересчитанные при помощи сенситометрической кривой фотопленки к масштабу μx, где μ — коэффициент поглощения, x — толщина образца. По оси абсцисс отложена энергия в электронвольтах.

Из рис. 1 видно, что при переходе от Li к Cs длинноволновая ветвь и максимум тонкой структуры *K*-спектров поглощения последовательно

мещаются в длинноволновую сторону. Весьма существенно меняется акже и сама тонкая структура, причем характер этих изменений не обнаруживает, на первый взгляд, каких-либо определенных закономерностей.

Интерпретация результатов

В качестве основы для разложения *K*-спектров поглощения хлора указанных выше соединениях на две серии линий и непрерывное поглощение был взят *K*-спектр хлора в KCl, поскольку такое разложение уже было проведено ранее [1] на примере *K*-спектров обоих компонентов (K и Cl). Результаты разложения приведены на рис. 4, где сплошной жирной линией показан экспериментальный *K*-край поглощения хлора в KCl, тонкими сплошными линиями — отдельные компоненты разложения (линии поглощения до четвертой включительно и непрерывное поглощение), пунктирной линией — суммарная теоретическая кривая основной серии. В нижней половине рис. 4 заштрихована побочная серия—разность экспериментальной и суммарной теоретической кривых. Пунктиром показана суммарная теоретическая кривая побочной серии. Местоположение линий поглощения указано вертикальными штрихами. Полученные при этом разложении величины n^* основной и побочной серий и их относительная интенсивность оказались идентичными с более ранними данными [1].

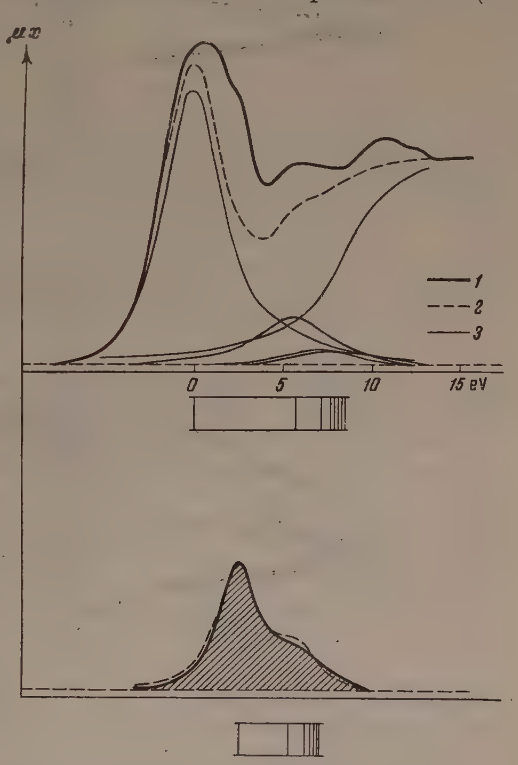


Рис. 3. *K*-спектр поглощения хлора в NaCl

Чтобы осуществить разложение *K*-спектров поглощения хлора в остальных соединениях, необходимо в первом приближении предположить (как это делалось ранее [4]), что основная серия претерпевает сравнительно слабые изменения при переходе от *K*-спектра хлора в LiCl к *K*-спектру хлора в CsCl и что все изменения в структуре этих спектров сказываются на побочной серии. Далее, из вида *K*-спектров, приведенных на рис. 1, следует, что ширина линий поглощения прогрессивно возрастает в ряду соединений CsCl—LiCl, причем ее величина может быть выбрана из экспериментальных данных.

При этих условиях и было выполнено разложение *K*-спектров поглощения хлора в соединениях LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl. Соответствующие результаты представлены на рис. 2—6 с теми же обозначениями, что и на рис. 4.

Анализ полученных данных показывает, что, как и ранее [4], величина эффективного главного квантового числа n^* побочной серии линий связана прямо пропорциональной зависимостью с величиной поляризуемости катиона. Однако наклон соответствующей прямой несколько меньше, чем в работе [4]. Аналогичная [4] зависимость (с тем же показателем 0,2) наблюдается также и между относительной интенсивностью линий основной и побочной серии (I_1/I_2) и атомным номером катиона.

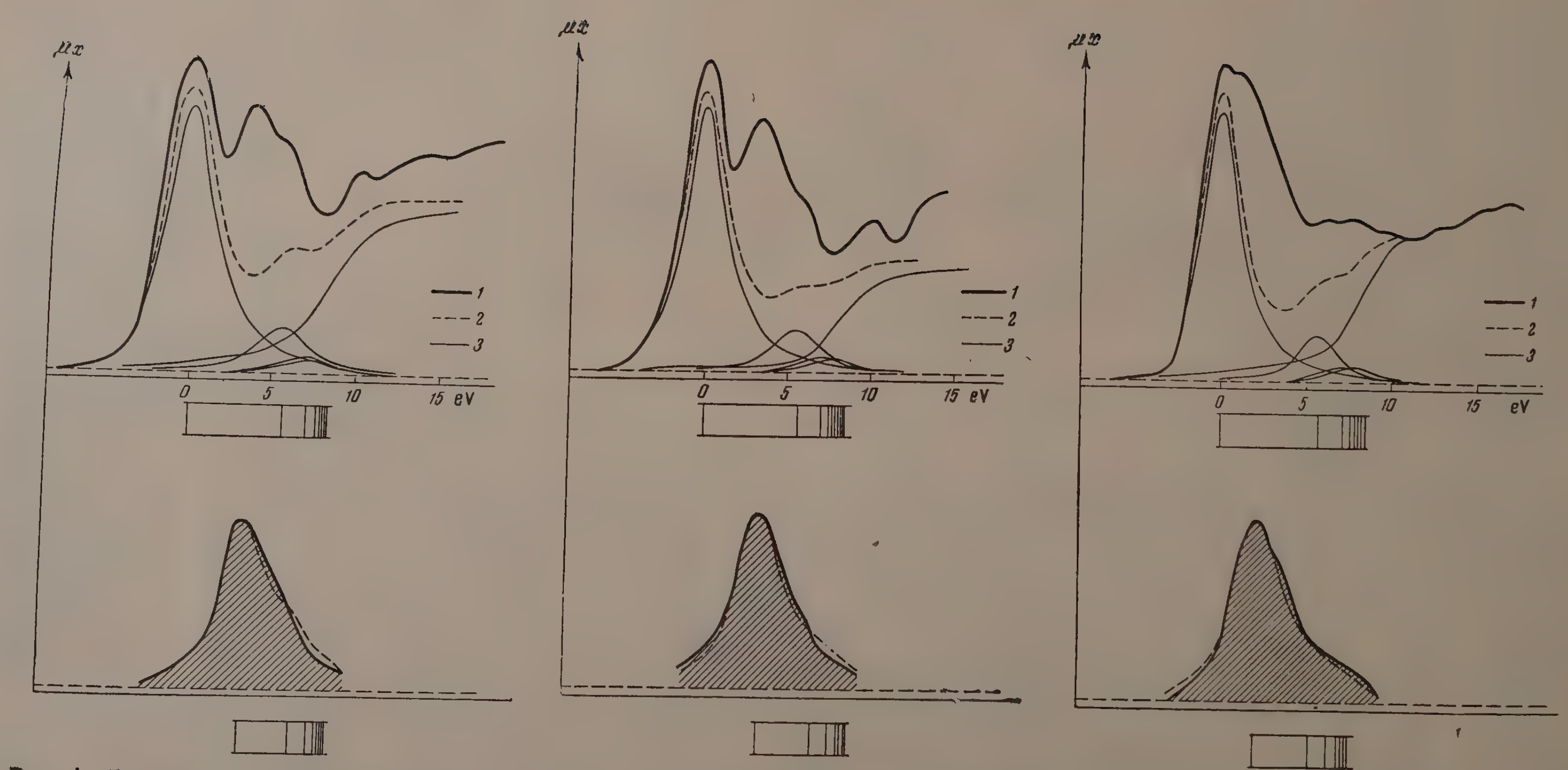


Рис. 4. *К*-спектр поглощения хлора в KCl

Рис. 5. *К*-спектр поглощения хлора в RbCl

Рис. 6. *К*-спектр поглощения хлора в CsCl

Более отчетливо физический смысл этого соотношения можно понять, ли построить график зависимости I_1/I_2 от J — потенциала ионизации тиона (рис. 7). В этом случае зависимость также оказывается прямо прорциональной и указывает на то, что с ростом ионного характера связи соединении интенсивность побочной серии линий увеличивается.

Рассмотрим, какое влияе на тонкую структуру нтгеновских K-спектров поощения хлора в его соединиях со щелочными металми оказывает величина нного радиуса катиона. Выуже отмечалось, что шина линий поглощения проессивно возрастает в ряду Cl — LiCl. Характер этого ста можно отчетливо проедить на рис. 2—6. Такое ление наблюдалось и раньна примере $2p$-, $3s$- и $4p$-иссионных полос щелочнолоидных кристаллов [5] и язано с уменьшением радуса металлического иона ряду Cs — Li. Действильно, по мере уменьшения нного радиуса катиона ионы галоида постепенно сближаются, а взаимное рекрытие их электронных оболочек возрастает. Это и приводит к увелинию ширины линий. Количественно рассматриваемый эффект иллюстриется рис. 8, где отложена зависимость разности ширин линий поглощея $\Delta\Gamma(\Delta\Gamma = \Gamma)$ в данном соединении — RbCsCl — от ΔR (радиуса щелочного на минус радиус Cs^{+}). Правильность проведенного выше разложения спектров поглощения хлора в его соединениях со щелочными металми была проверена на примере K-спектра поглощения натрия в NaCl, лученного Рулом [6]. Предварительно экспериментальная кривая ла была приведена к тому же масштабу, что и кривые на рис. 2—6 плошная жирная кривая на рис. 9).

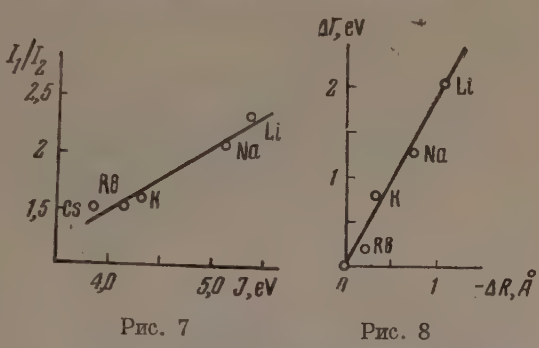


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. График зависимости отношения интенсивностей «основной» и «побочной» серии линий в K-спектрах поглощения хлора в LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl от потенциала ионизации атомов щелочных металлов

Рис. 8. График зависимости разности ширин линий поглощения $\Delta\Gamma$ от разности ионных радиусов атомов щелочных металлов ΔR

В качестве основы для разложения была использована «побочная» рия, выделенная в K-спектре хлора в NaCl и показанная в нижней полоне рис. 3. В случае K-спектра натрия эта серия должна быть основной, к это показано в верхней половине рис. 9 тонкими сплошными линиями унктир — суммарная теоретическая кривая основной серии линий). -тественно, что остаток, полученный после вычитания основной серии ний из экспериментальной кривой K-поглощения Na в NaCl и обозанный штриховкой, а также суммарная теоретическая кривая побочной рии линий в K-спектре Na в NaCl должны совпадать с основной серией ний в K-спектре Cl в NaCl. В правильности этого вывода можно убедиться сравнения рис. 3 (основная серия линий) и рис. 9 (побочная серия лий). Тем самым доказана правильность как самого разложения, так и х исходных предпосылок, которые лежат в его основе.

Выводы

1. K-спектры поглощения хлора в соединениях LiCl, NaCl, KCl, bCl, CsCl получены в первом порядке отражения на рентгеновском спекографе с кристаллом кварца, изогнутым по радиусу 0,5 м.

2. Полученные экспериментальные кривые обнаруживают смещение длинноволновую сторону при переходе от LiCl к CsCl. Тонкая структур спектров также претерпевает весьма существенные изменения, однако на первый взгляд, без каких-либо существенных закономерностей.

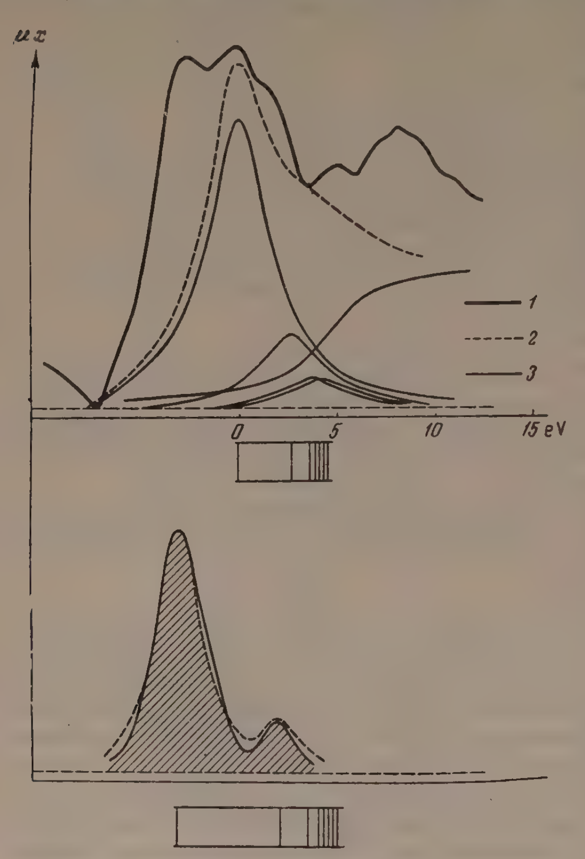


Рис. 9. *K*-спектр поглощения натрия в NaCl

3. Проведено разложение *K*-спектров поглощения Cl в указанных соединениях на основную и побочную серии линий и истинный край.

4. Правильность такого разложения доказана на примере *K*-спектра поглощения Na в NaCl, полученного значительно ранее Рулом в совершенно иных экспериментальных условиях. Одновременно доказана также и правильность самого метода разложения.

5. В результате разложения *K*-спектров поглощения хлора в его соединениях со щелочными металлами удалось выявить закономерный характер тех изменений в структуре *K*-спектров, которые наблюдаются на опыте, и связать эти изменения с такими параметрами кристалла, как поляризуемость катиона, его потенциал ионизации и ионный радиус.

6. Дана физическая интерпретация обнаруженных закономерностей, основанная на учете изменения ионного характера связи в щелочно-галоидных кристаллах и степени перекрытия электронных оболочек ионов хлора.

7. Полученные в настоящей работе результаты вместе с известными ранее данными позволили предложить [7] теоретическую схему процессов, происходящих при *K*-поглощении рентгеновых лучей в молекулах газо и щелочно-галоидных кристаллах. Все выводы, вытекающие из тако модели, находятся в удовлетворительном согласии с полученными ране эмпирическими обобщениями.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., ДАН ССС 82, 701 (1952).
2. Нарбутт К. И., ДАН СССР, 93, 21 (1953).
3. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 780 (1956).
4. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л. и Нарбутт К. И., ДАН ССС 105, ..96 (955).
5. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, — ИЛ, М., 195
6. Rule K., Phys. Rev., 66, 199 (1944).
7. Баринский Р. Л. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., См. настоящ номер журнала, стр. 1351.

Р. Л. БАРИНСКИЙ и Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

РЕНТГЕНОВСКИЕ *L*-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭМИССИИ МОЛИБДЕНА В КАРБИДЕ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Введение

Вопрос о природе сил химического взаимодействия между атомами карбидах, нитридах и других «фазах внедрения» переходных элементов, ак же как и вопрос о степени и характере участия в этих связях *nd*-іектронов металла, относится к числу интереснейших и до сих пор еще эдостаточно выясненных проблем современной химии и металловедения. ыло высказано много [1, 2] гипотез и более или менее правдоподобных редположений о характере сил связи между атомами металла и металлоіа в этих соединениях, отличающихся, как известно, рядом замечательіх и практически важных свойств. Несмотря на то, что эти гипотезы наодятся в значительном противоречии одна с другой, их экспериментальная роверка затруднялась до сих пор из-за отсутствия или недостаточной азработанности прямых и однозначных по своим результатам экспериентальных методов. Косвенные же заключения, которые делаются обычно основании анализа данных о магнитных и электрических свойствах их веществ или кристаллохимических соображений, часто приводят противоречивым и не поддающимся однозначной интерпретации вывом.

Новые и до сих пор совершенно неиспользованные возможности в этом ношении открывает, как нам кажется, широкое применение для решения их вопросов методов рентгеновской спектроскопии, основанных на экериментальном изучении и теоретической обработке данных по тонкой руктуре рентгеновских спектров в различных сериях. Современный овень развития экспериментальной техники и прогресс, достигнутый последние годы в области теории структуры рентгеновских спектров, евращают рентгено-спектральный метод исследования веществ в один наиболее прямых и многообещающих экспериментальных средств для учения энергетической структуры твердых тел и связанных с этим вопсов химической связи.

Первые систематические исследования тонкой структуры рентгенових спектров атомов переходных элементов в карбидах, нитридах и некорых других «фазах внедрения» были предприняты в двух недавно опубкованных исследованиях [3, 4] по *K*-спектрам испускания титана в де соединений и сплавах системы Ti — C. В настоящее время в нашей боратории исследуются *K*-спектры поглощения тех же веществ. Однако е более четкие результаты можно, по-видимому, получить при исследонии тонкой структуры L_{III}-спектров переходного металла в карбиде некоторых других соединениях. Действительно, в L_{III}-спектрах наиальшей интенсивностью должны обладать те линии поглощения и эмиссии, торые обусловлены переходом электронов на возбужденные уровни энери *d*- и *s*-симметрии. Это делает L_{III}-края поглощения и соответствующие иссионные спектры переходных элементов с недостроенными *nd*-оболочми особенно удобными для изучения процессов, связанных с вовлечеем электронов этих атомов в химическую связь, и, в частности, очень вствительными ко всем изменениям, которые возникают при этом в

nd-оболочке атомов этих металлов. Перспективность исследования свойств переходных элементов в соединениях по их L_{III}-спектрам поглощения уже была проиллюстрирована в работе [5].

Основной задачей настоящей работы являлось исследование тонкой структуры рентгеновского L_{III}-края поглощения молибдена в карбиде Mo_2C с целью выяснения некоторых спорных вопросов теории о характере химической связи между атомами в этом соединении. Для большей определенности в интерпретации полученных результатов параллельно с карбидом в идентичных условиях изучалась тонкая структура L_{III}-спектров Mo в четырех других соединениях: $(NH_4)_2MoO_4$, MoO_3, MoS_3, MoS_2, так как характер химической связи атомов в этих соединениях исследован достаточно подробно. С этой же целью для карбидов и некоторых других соединений Mo изучалась структура наиболее коротковолновой L_{III}-эмиссионной полосы Mo—линии L_{β_2}.

В молибденовокислом аммонии атомы Mo шестивалентны и находятся в центре тетраэдра. В нем, по [6], должна иметь место sp^3-гибридизация. Таким образом, это вещество являет собой пример соединения, в котором все 10 мест в $4d$-оболочке атомов Mo свободны и при благоприятных условиях способны принять вырванные в процессе поглощения рентгеновых лучей $2p$-электроны. Наблюдающаяся в этих условиях структура L_{III}-края поглощения должна быть, очевидно, наиболее сложной и отражать максимальные возможности поглощения рентгеновых лучей в той области спектра, которая обусловлена перебросом $2p$-электронов Mo на возбужденные уровни соединения, обладающие по преимуществу d-симметрией. Два других изученных в настоящей работе соединения (MoO_3 и MoS_2), в которых атомы металлоида образуют вокруг шестивалентного и четырехвалентного молибдена соответственно сильно деформированный октаэдр и треугольную призму с гибридизацией d^2sp^3 и d^4sp, являются примерами соединений с последовательно возрастающей долей участия $4d$-электронов центрального атома в химической связи. В соответствии с этим следует ожидать закономерного изменения вида тонкой структуры L_{III}-края поглощения Mo в этих соединениях по сравнению с $(NH_4)_2MoO_4$, уменьшения относительной интенсивности, а также изменения энергетической протяженности и вида соответствующих областей рентгеновского спектра в пределах основного края поглощения элемента.

Методика измерений

Работа выполнена на длинноволновом вакуумном рентгеновском спектрометре типа ДРУС выпуска 1956 г. В качестве кристалла — анализатора служила пластинка кварца (плоскость призмы) рабочей длиной 15 мм, изогнутая по радиусу 0,5 м. Излучение регистрировалось счетчиком Гейгера типа РМ-3. Кристалл предварительно тщательно фокусировался фотографически (на воздухе) при помощи запаянной рентгеновской трубки, причем качество и точность фокусировки на круге Родланда проверялись по второму, третьему и четвертому порядкам отражения $K\alpha_{1,2}$-дублета меди. Расширение линий в фокусе, обусловленное дефокусировкой в методе Иоганссона, составляло 0,7 X по сравнению с расчетной величиной $\sim$1X. Дальнейшая юстировка кристалла производилась в баке спектрометра также при помощи запаянной ретгеновской трубки и осуществлялась вращением юстировочных винтов столика кристаллодержателя и щели счетчика. Ширина последней была выбрана равной 0,05 мм. Окончательные результаты юстировки, определяющие разрешающую способность прибора, проверялись сравнением ширины $K\alpha_{1,2}$-линий меди в третьем порядке отражения с шириной этих линий при измерении на двухкристальном спектрометре. При этом оказалось, что ширина $K\alpha_{1,2}$-линий меди (в третьем порядке), измеренная при помощи спектрометра ДРУС, превышает истинную ширину этих линий на 0,7 X. Таким образом, разрешающая

способность прибора для длины волны 4600X составляет ~ 7 000, дисперсия в исследуемой области спектра — 15, 1X/деление лимба, точность отсчета 0,01 деления лимба.

Съемка L_{III}-спектров поглощения молибдена производилась с вольфрамовым анодом при режиме 5 kV и 15—20 mA. При исследовании спектров испускания первичным методом вещество наносилось на поверхность медного анода. Полосы испускания $L_{\beta 2}$-молибдена снимались при режиме 3—3,5 kV и 4—5 mA.

Анодный ток рентгеновской трубки стабилизировался при помощи электронного стабилизатора с точностью ±0,5% (при колебаниях напряжения в сети около 10%). Стабилизация напряжения на входе высоковольтного трансформатора и всей питающей схемы осуществлялась при помощи феррорезонансного стабилизатора. Стабильность выпрямленного

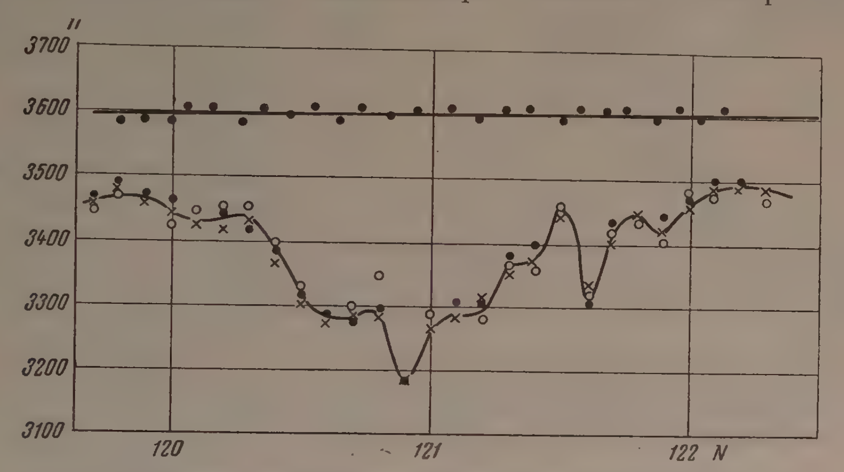


Рис. 1. L_{III}-спектр поглощения Mo в $(NH_4)_2\ MoO_4$; вверху форма непрерывного спектра от вольфрамового анода

высокого напряжения контролировалась киловольтметром типа С-96, причем в процессе работы колебания напряжения на выходе не превышали ±0,5%. Питание счетчика Гейгера осуществлялось от специального блока; стабильность выпрямленного напряжения (при величине последнего 1500 V) была не хуже ±0,5%. Наклон плато счетчика Гейгера (длиной 200 V) не превышал 5—7 %. Импульсы со счетчика подавались на пересчетную схему типа Б-2 и интегрирующую схему с RC=1 мин. Последняя служила для грубой настройки прибора.

Интенсивность рентгеновского излучения зависела от режима работы рентгеновской трубки и в среднем не превышала 500 имп мин$^{-1}$. Для увеличения точности отсчета длин волн (с учетом возможных ошибок в механизме перемещения счетчика) все кривые снимались при перемещении счетчика только в одном направлении. Возможная ошибка в отсчете длины волны не превышала при этом 0,5X (0,3 eV). При съемке кривых для каждой точки подсчитывалось от 3 000 до 5 000 импульсов. Для проверки воспроизводимости результатов обычно снималось нескольких кривых (от 3 до 5), которые в дальнейшем усреднялись, причем общее число отсчетов на точку было не меньше 10 000. Таким образом, статистическая ошибка составляла около 1%, а обычно 0,8%.

При описанных выше экспериментальных условиях воспроизводимость результатов была вполне удовлетворительной. Для иллюстрации полученной воспроизводимости на рис. 1 приведены три серии измерений L_{III}-спектра поглощения молибдена в соединении $(NH_4)_2\ MoO_4$. Они обозначены соответственно кружками, точками и крестиками. Результаты усреднения показаны сплошной кривой. На этом же рисунке показана

форма непрерывного спектра от вольфрамового анода (сплошная кривая) и точки, являющиеся результатом усреднения отдельных измерений.

При изготовлении поглотителей для съемки спектров поглощения молибдена использовался метод впрессовывания тонко измельченного вещества в поры тончайшей папиросной бумаги. Эта методика достаточно проста и имеет целый ряд преимуществ перед известными из литературы, так как не вызывает порчи вещества и дает возможность получать весьма однородные поглотители толщиной до 0,2—0,5 μ. Вопрос о выборе толщины поглотителя при съемке спектров поглощения, в основном крае которых присутствует весьма интенсивная линия поглощения, уже был рассмотрен нами ранее [7] применительно к фотографической регистрации спектров. При наличии фона те же выводы справедливы и для ионизационной регистрации спектров; поэтому настоящая работа проводилась на поглотителях толщиной 0,5 μ. Доказательством отсутствия каких-либо изменений образца в кожухе спектрометра служила, с одной стороны, идентичность кривых, снятых последовательно в течение нескольких дней, и, с другой — отсутствие изменений во внешнем виде поглотителей.

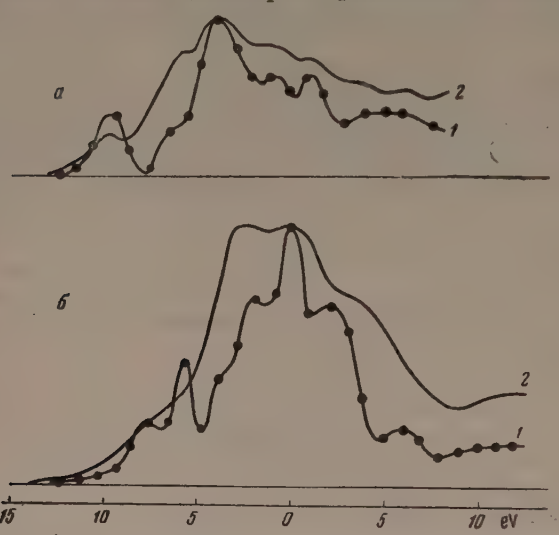


Рис. 2. Сопоставление L_{III}-краев поглощения Mo: *а* — в MoS_2, *б* — в $(NH_4)_2MoO_4$, полученных на спектрографе с фотографической регистрацией спектров (*2*) и в настоящей работе (*1*)

В качестве иллюстрации преимуществ описанной выше аппаратуры по сравнению с использованной ранее [5] можно привести рис. 2, на котором сопоставлены L_{III}-края поглощения молибдена в соединениях $(NH_4)_2MoO_4$ и MoS_2, снятые на спектрометре типа ДРУС и на аналогичном спектрографе с фотографической регистрацией. Это сопоставление имеет также целью выяснить степень соответствия результатов, полученных разными методами*.

Как видно из рис. 2, кривые *1* и *2*, полученные различными методами, качественно хорошо согласуются друг с другом. Положение отдельных флюктуаций в пределах основного края совпадает полностью. Что касается их относительной интенсивности, то она отличается так, как этого можно ожидать, учитывая бо́льшую разрешающую способность прибора, на котором получены кривые *1*, а также эффекты [7], обусловленные влиянием на структуру края фоторегистрации и толщины поглотителя.

Как уже указывалось, при исследовании L_{β_2}-полос испускания молибдена использовался первичный метод возбуждения. Для исследования были выбраны два вещества — MoS_2 и Mo_2C, которые, казалось бы, не должны были претерпевать каких-либо существенных изменений в процессе электронной бомбардировки на аноде. Критерием отсутствия таких превращений (помимо неизменности внешнего вида вещества), служило также сравнение ряда последовательно снятых кривых. При этом оказалось, что через 1—1,5 часа после начала съемки свеженанесенного на анод

* На рис. 1 и 2 работы [5] масштаб (в электронвольтах) по оси абсцисс ошибочен. Правильный масштаб указан на рис. 2 настоящей статьи.

щества последнее испытывало заметные изменения. Так, были основания лагать, что Mo_2C постепенно превращался в металлический молибден. ответствующие изменения наблюдались также на кривых испускания. нитывая это обстоятельство, для усреднения использовались только кривые, которые были получены для свежевтертого в анод вещества не обнаруживали упомянутых изменений. Для термически менее устойвых соединений $(NH_4)_2MoO_4$ и O_3 была сделана попытка почить необходимые данные методом флуоресценции. Однако малая тенсивность этих спектров и льное искажающее влияние, корое оказывает на них эффект абсорбции, не позволили пока лучить достаточно воспроизвоимых и надежных результатов. оэтому в настоящей работе мы нуждены ограничиться рассмотением данных по эмиссии, полуенных первичным методом лишь ля двух соединений.

В литературе уже неоднократно сообщалось о том (см., наример, [8]), что наличие в крае оглощения яркой абсорбционной нии приводит к сильным искаениям в структуре последней иссионной полосы, снятой при пряжении, намного превышаюем потенциал возбуждения (за ет так называемого эффекта реабрбции). Аналогичные искажения наблюдались и в настоящей аботе. Поэтому напряжение на ентгеновской трубке при съемке $_{\beta_2}$-полосы молибдена было выано минимально возможным. Тем не менее, с коротковолновой стороны $_{\beta_2}$-полосы молибдена в Mo_2C был обнаружен спад интенсивности, простирающийся за пределы обычного уровня фона. Еще более любопытный акт был обнаружен в тонкой структуре L_{β_2}-полосы молибдена в MoS_2. ля его иллюстрации на рис. 3 приведены L_{III}-спектры поглощения молибдена в MoS_2 и Mo_2C и L_{β_2}-полосы этих соединений. Обращает на себя нимание (помимо отмеченного выше аномального уменьшения фона с оротковолновой стороны L_{β_2}-полосы молибдена в Mo_2C) точное соответствие минимумов интенсивности в пределах L_{β_2}-полосы Mo в MoS_2 максиумам поглощения в L_{III}-краях этого соединения. Это, очевидно, тот же ффект реабсорбции, но его искажающее влияние сказывается на тонй структуре эмиссионной полосы уже на всем ее протяжении и приодит к появлению ложной тонкой структуры. Такое явление оказаось возможным благодаря очень сильному перекрытию L_{β_2}-полосы и $_{III}$-края, перекрытию, настолько сильному, что L_{β_2}-полоса Mo в MoS_2 аходится по существу в пределах основного края металла в этом соединеии. Насколько нам известно, аналогичное явление было замечено только днажды [9] на примере $M_{IV,V}$-спектров поглощения и $M_{\alpha,\beta}$-полос Er. читывая, что Er является редкоземельным элементом, можно сделать ывод, что рассматриваемое явление присуще спектрам испускания и поющения дефектных элементов.

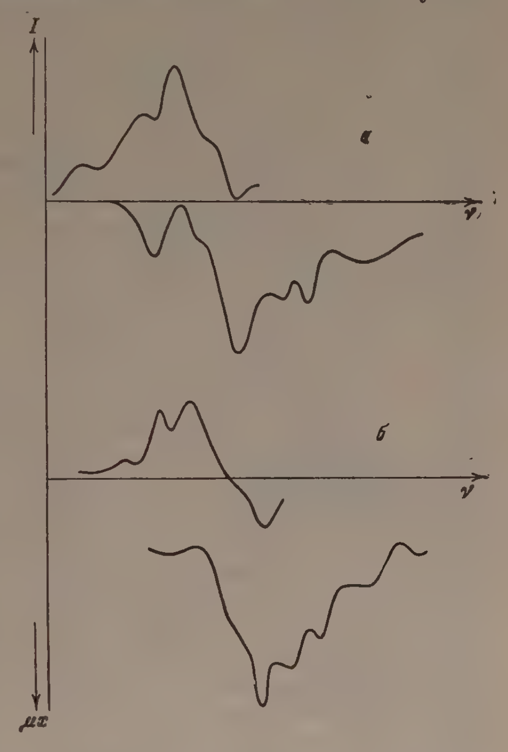


Рис. 3. L_{III}-спектры поглощения и L_{β_2}-полосы Mo: *а* — в MoS_2, *б* — в Mo_2C

Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты, отно-сящиеся к L_{III}-спектрам поглощения Mo в соединениях $(NH_4)_2MoO_4$, MoO_3*, MoS_2, Mo_2C, сопоставлены друг с другом на рис. 4. По оси абс-цисс отложена энергия в электронвольтах, отсчитываемая от произвольно выбранного нуля, а по оси ординат — величины, пропорциональные коэффициенту поглощения. Заштрихованы контуры L_{β_2}-полос поглощения Mo, полученные при помощи первичного метода возбуждения спектров.

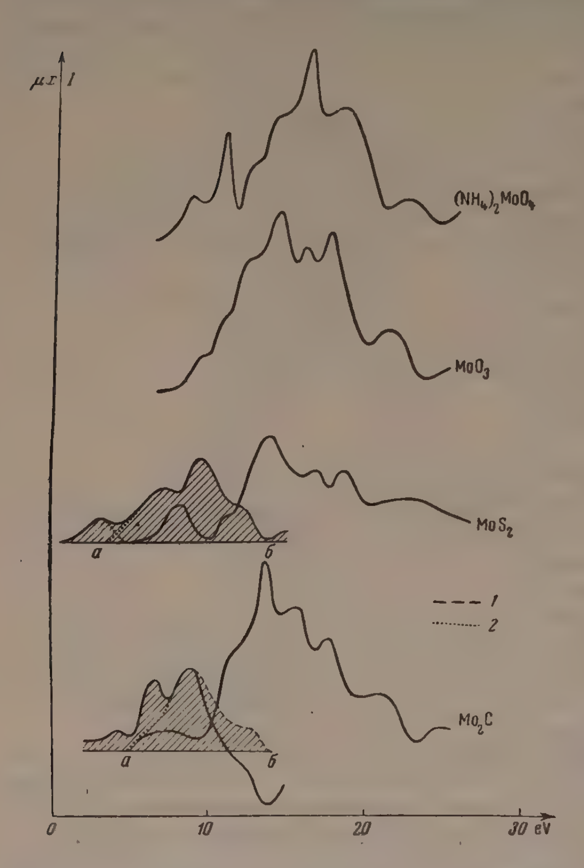


Рис. 4. L_{III}-спектры поглощения и L_{β_2}-полосы Mo (заштрихованы) в различных соединениях: *1* — результат исправления коротковолнового края эмиссионной полосы за счет эффекта реабсорбции, *2* — приблизительное разложение эмиссионной полосы на две компоненты

Общей особенностью всех рассматриваемых спектров поглощения Mo является присутствие в них группы селективных линий, расположенных (на протяжении 11—15 eV от границы края) в длинноволновой части спектра и по интенсивности значительно превосходящих интенсивность остального участка края. Эти линии появляются в спектре в результате (разрешенных дипольными правилами отбора) переходов $2p$-электронов поглощающего атома на возбужденные уровни [соединения, обладающие преимущественно d-симметрией. Эти уровни характеризуются, как известно, относительно малой энергетической протяженностью и высокой плотностью. Вправо от этой группы линий должна располагаться область спектра, обязанная своим возникновением переходам тех же электронов на возбужденные уровни, обладающие преимущественно s-симметрией. Как и следовало ожидать, этот коротковолновый участок спектра обладает значительно меньшей, чем длинноволновая группа линий, относительной интенсивностью, которая (за исключением спектра Mo в MoS_2) не претерпевает значительных изменений при переходе от одного соединения к другому. Эти соединения различаются валентностью поглощающего атома, кристаллической структурой и координацией поглощающего атома, а также типом междуатомного взаимодействия.

Совсем по-иному ведет себя длинноволновая группа линий поглощения. При переходе от одного вещества к другому структура спектров в этой области закономерно изменяется вслед за изменением характера сил связи

---

* Структура L_{III}-спектра поглощения Mo в MoS_3 практически идентична той, которая наблюдалась в MoO_3.

в соединении и типа гибридизации, определяющего сочетание электронов, участвующих в образовании устойчивых σ-связей. Обратимся к более подробному рассмотрению наблюдающихся при этом изменений в структуре спектров и выводам, следующим из анализа экспериментального материала.

1. При переходе от $(NH_4)_2MoO_4$ к MoS_2 и Mo_2C валентность Мо изменяется, соответственно, от 6 к 4 и 2. В первом из этих веществ $4d$-полоса Мо полностью свободна. В MoS_2 имеет место d^4sp-гибридизация, а единственная из не участвующих в связи $4d$-орбит атома Мо в этом соединении занята двумя электронами. У двухвалентного Мо в соединении Mo_2C свободными или способными к участию в химической связи могут быть не более трех $4d$-орбит, на которых может расположиться шесть электронов. Две $4d$-орбиты Мо в этом веществе заполнены четырьмя электронами.

Указанные изменения в степени заполнения $4d$-полосы Мо в рассматриваемых соединениях находят свое выражение в структуре его спектров поглощения. Наиболее богатой является структура спектра шестивалентного Мо в $(NH_4)_2MoO_4$. Наряду с характерной для всех спектров широкой трехглавой полосой поглощения с небольшими флюктуациями с длинноволновой стороны, этот спектр содержит также две дополнительные узкие линии поглощения, расположенные с длинноволновой стороны от основной полосы поглощения. Именно эти две линии оказываются особенно чувствительными к изменению валентности металлического атома в соединениях. Интенсивность поглощения в этой области спектра значительно уменьшается при переходе к четырехвалентному Мо в MoS_2, в спектре которого в этом месте наблюдается лишь одна линия значительно меньшей интенсивности, и доходит практически до нуля в спектре Mo_2C, в котором формальная валентность Мо становится равной 2. Сказанное выше позволяет думать, что появление в спектре поглощения Мо в $(NH_4)_2MoO_4$ двух наиболее длинноволновых максимумов поглощения, составляющих относительно обособленную группу линий, обязано своим возникновением переходам $2p$-электронов поглощающего атома на две (из пяти) наиболее глубоколежащие $4d$-орбиты металла в соединении, способные, в принципе, вместить четыре электрона. В соединении $(NH_4)_2MoO_4$, в котором $4d$-полоса Мо полностью свободна, эта возможность реализуется целиком, в MoS_2—лишь наполовину, в карбиде же, у которого соответствующие $4d$-орбиты Мо заняты своими электронами, захват в эту область $2p$-электронов атома оказывается невозможным.

На примере тех же спектров поглощения Мо в трех соединениях с различной валентностью может быть, как нам кажется, хорошо проиллюстрирована также мысль о том, что возбужденные уровни энергии, составляющие $4d$-полосу атома переходного элемента в кристалле, могут быть естественно разбиты на две категории в зависимости от степени воздействия на них полей их соседей по соединению. Одну группу уровней образуют возбужденные (гибридные) энергетические состояния электрона в соединении, участвующие в химической связи; другую группу — «квазиатомные уровни», обладающие значительно меньшей энергией и у атомов в свободном состоянии занятые электронами.

В нашем случае присутствие двух таких групп уровней энергии находит свое выражение в появлении длинноволновой группы линий поглощения (которые очень узки и, как можно из этого заключить, почти не несут на себе следов влияния поля кристаллической решетки соединения) и одной широкой (трехглавой) полосы поглощения.

Если при неизменной валентности атома переходного элемента его d-уровни, хотя бы частично, вовлекаются в химическую связь (гибридизуются), это приводит к дальнейшему возмущению соответствующих уровней, их еще большему расширению и может повлечь за собой частичную или полную утрату ими «квазиатомного» характера. Примером, иллюстрирующим такую возможность, является спектр поглощения Мо в MoO_3.

Структуру этого спектра и его отличие от спектра шестивалентного Мо в молибденовокислом аммонии качественно можно понять, если учесть, что в этом соединении имеет место d^2sp^3-гибридизация. Вследствие этого длинноволновая структура L_{III}-края поглощения Мо, хорошо разрешенная у $(NH_4)_2MoO_4$, утрачивает свою первоначальную четкость и самостоятельность, связанную с «квазиатомным» характером наиболее глубоких $4d$-уровней Мо в соединении, и в спектре MoO_3 почти сливается с находящейся рядом с ней широкой трехглавой полосой поглощения. Это приводит к образованию единой, более широкой, чем в спектре $(NH_4)_2MoO_4$, полосы поглощения и некоторому перераспределению интенсивности флюктуаций на ее длинноволновой стороне.

Существенно, что участие $4d$-орбит Мо в образовании гибридных связей в соединении не приводит в спектрах поглощения к полному исчезновению соответствующих линий поглощения, а сопровождается лишь резким ослаблением их интенсивности по отношению к другим участкам спектра. В этом можно убедиться при сопоставлении длинноволновой структуры спектров поглощения Мо в $(NH_4)_2MoO_4$ и MoO_3 и, особенно, при рассмотрении спектра поглощения Мо в MoS_2. В последнем соединении осуществляется d^4sp-гибридизация, и бóльшая часть $4d$-уровней металлического атома принимает участие в образовании химической связи. Между тем, это не приводит к полному исчезновению длинноволновой структуры рентгеновского спектра поглощения или к коренному изменению его структуры, а имеет своим следствием лишь резкое уменьшение относительной интенсивности рассматриваемого участка спектра по сравнению с более коротковолновой его частью (в отличие от того, что имеет место при заполнении соответствующих $4d$-уровней Мо «своими» электронами). В случае MoS_2 это сопровождается также и общим уменьшением скачка L_{III} -поглощения Мо по сравнению со всеми другими изученными соединениями.

Таким образом, вовлечение $4d$-уровней атома переходного элемента в гибридную связь сказывается лишь на уменьшении вероятности электронных переходов на соответствующие уровни и тем сильнее, чем больше доля участия этих уровней в химической связи.

2. Для уточнения и независимой проверки выводов, следующих из анализа рентгеновских спектров поглощения Мо в рассматриваемых соединениях, была изучена также структура наиболее коротковолновых L_{III}-эмиссионных полос Мо—линий L_{β_2}. Контуры этих линий на рис. 4 заштрихованы. В случае Mo_2C, помимо экспериментального контура L_{β_2}-линии Мо в соединении, пунктиром изображена также коротковолновая ветвь линии испускания после учета искажающего ее форму влияния реабсорбции. В MoS_2 такое исправление коротковолновой стороны эмиссионной полосы проведено не было, так как, по-видимому, из-за общего ослабления скачка поглощения в этом веществе (на которое мы уже указывали выше) влияние реабсорбции здесь оказалось менее значительным.

Как видно из рис. 4, полосы испускания Мо в MoS_2 и Mo_2C отличаются друг от друга как по распределению интенсивности в пределах полосы, так и по их общей протяженности. Однако и в этом случае изложенные выше представления о характере $4d$-состояний Мо в соединениях позволяют понять структуру этих полос и прийти к заключению, которое находится в хорошем согласии с выводами, следовавшими из анализа структуры соответствующих спектров поглощения. По аналогии со спектрами поглощения Мо в этих соединениях рассматриваемые L_{β_2}-полосы испускания можно также представить себе состоящими из двух частей — коротковолновой широкой полосы (участок *аб*), по форме очень напоминающей характерный широкий максимум поглощения в L_{III}-спектрах Мо в MoS_2 и Mo_2C, и группы узких полос испускания (одной в случае MoS_2 и двух в случае Mo_2C), образующих длинноволновую ветвь L_{β_2}-линии. Возникновение участка *аб* полосы испускания можно связать с переходом электронов с гибридных уровней энергии Мо в MoS_2

Mo_2C. Что же касается наиболее длинноволнового узкого максимума пределах полосы испускания Mo в MoS_2 и двух таких же узких максиумов в спектре карбида, то они при такой интерпретации могут быть поятны (в полном соответствии с данными по спектрам поглощения) как квазиатомные» линии испускания, возникающие при переходе двух $4d$-лектронов Mo в MoS_2 и четырех $4d$-электронов в Mo_2C на освободившиеся процессе поглощения рентгеновых лучей $2p$-уровни атома. Это проявяют себя в эмиссии те самые два наинизших уровня энергии в пределах d-полосы переходного элемента в соединениях, за степенью заполнения оторых в различных веществах мы имели возможность следить ранее по меньшению соответствующих селективных линий в спектрах поглощеия Mo.

Достоинством изложенной интерпретации структуры L_{β_2}-полос Mo MoS_2 и Mo_2C является также и то, что она позволяет понять кажущийся а первый взгляд странным факт значительного перекрытия полос испукания и спектров поглощения Mo в этих соединениях *. Для этого нужно олько предположить, что возбужденные «квазиатомные» $4d$-уровня Mo соединениях могут обладать значительно меньшей энергией, чем соответствующие им возбужденные гибридные состояния, и что величина этой нергии может быть сравнимой с энергией гибридных уровней соединения, аполненных электронами. С этой точки зрения становятся понятными таие характерные особенности рассматриваемого явления, как существоание приблизительного подобия формы основного края поглощения миссионной полосы **, приуроченность этого явления лишь к мягким ентгеновским спектрам L- и M-серий и тот факт, что это явление наблюалось до сих пор и, как кажется, должно наблюдаться только на спектах переходных элементов.

3. Сопоставление тонкой структуры рентгеновского L_{III}-края поглоения и L_{β_2}-эмиссионной полосы Mo в карбиде с соответствующими криыми для других соединений и приведенная выше интерпретация этих анных позволяют высказать некоторые суждения по поводу развиваеых различными авторами теоретических представлений о природе химиеского взаимодействия между атомами в Mo_2C и степени участия в связях d-уровней переходного металла. Совокупность полученных данных позоляет определенно утверждать, что появление в $4d$-оболочке Mo в расмотренных соединениях двух (MoS_2) или четырех (Mo_2C) электронов риводит (как это и следовало ожидать) к постепенному ослаблению иненсивности двух наиболее длинноволновых максимумов на кривой полощения Mo, которые наблюдались в соединении $(NH_4)_2MoO_4$, где ти уровни не были заполнены электронами.

Этот же процесс можно проследить и по изменению структуры эмиссинной L_{β_2}-полосы металла в тех же соединениях. Если бы, как это допусается в некоторых теориях, в процессе образования химической связи ежду металлом и металлоидом в Mo_2C электроны углерода хотя бы частичо использовались для экранирования заряда атома Mo и существенно аполняли его недостроенную $4d$-полосу, это неизбежно должно было бы ривести к дальнейшему ослаблению интенсивности длинноволновой части ентгеновского L_{III}-края поглощения Mo в карбиде. Этот эффект на опыте е обнаружен. Напротив, протяженность и относительная интенсивность оответствующих групп линий поглощения в L_{III}-крае Mo в карбиде и ругих соединениях оказались очень близкими друг к другу. Что же каается небольших отличий в относительной интенсивности отдельных флю-

* Разумеется, здесь речь идет не о частичном перекрытии линий испускания и раев поглощения, которое связано с конечной шириной L_{III}-уровней энергии в атоме.

** Обращает на себя внимание сходство упомянутого эффекта с законом зеркальой симметрии спектров поглощения и излучения, установленным Левшиным при изуении люминесценции некоторых классов органических молекул [10].

ктуаций коэффициента поглощения в пределах рассматриваемой групп линий, то они наблюдаются лишь в коротковолновой части L_{III}-спектро и не могут быть следствием заполнения $4d$-уровней Мо в карбиде элект ронами углерода. С другой стороны, большая ширина эмиссионной полос и факт значительного перекрытия коротковолнового участка полосы испу скания и длинноволновой ветви спектра поглощения Мо в Mo_2C могу рассматриваться в качестве аргумента в пользу предположения о частич ной гибридизации связи в этом соединении и об участии в ней $4d$-уровне атомов металла.

Выводы

1. При помощи фокусирующего вакуумного рентгеновского спектро метра исследованы рентгеновские L_{III}-спектры поглощения и испуска ния Мо в карбиде и ряде других соединений. Выяснено влияние на тонкую структуру этих спектров валентности металла и характера химической связи между атомами в соединении.

2. На примере рентгеновских спектров Мо в молибдените показана возможность значительного перекрытия друг с другом L_{β_2}-эмиссионной полосы и L_{III}-спектра поглощения металла. До сих пор подобное явление наблюдалось лишь однажды при исследовании $M_{IV,\,V}$-спектров поглощения и $M_{\alpha,\beta}$-эмиссии редкоземельных элементов. Высказаны соображения о возможных причинах этого явления и условиях, необходимых для его проявления.

3. Полученные экспериментальные данные, относящиеся к Mo_2C, нельзя согласовать с получившей известное распространение в литературе гипотезой, согласно которой при образовании карбидов переходных элементов имеет место частичное заполнение недостроенных nd-энергетических уровней атомов переходных металлов. Степень общности этого заключения требует проверки на более обширном экспериментальном материале, относящемся к системе Мо — С, и на карбидах других переходных элементов.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов Академии наук СССР
и Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Бернал Д., Металлофизика. —ГТТИ, 1933.
2. Уманский Я. С., Карбиды твердых сплавов. —Металлургиздат, 1947.
3. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н., ДАН СССР, **114**, 53 (1957).
4. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н., ДАН СССР, **114**, 741 (1957).
5. Баринский Р. Л., ДАН СССР, **83**, 381 (1952).
6. Kimball G., J. Chem. Phys., 8, 188 (1940).
7. Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР, 82, 567 (1952).
8. Баринский Р. Л., Диссертация. — Москва, 1951.
9. Stewardson E. A., Wilson J. E., Proc. Phys. Soc., **A69**, 93 (1956).
10. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. — Гостехиздат, Москва, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Б. БОРОВСКИЙ и Г. Н. РОНАМИ

..ЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Исследование распределения интенсивности $I(\omega)$ по частотам в рент-эновских спектрах испускания и поглощения позволяет получать такую ажную характеристику для твердых тел, как распределение электронных остояний по энергиям $N(\omega)$. Между $I(\omega)$, $N(\omega)$ и вероятностью переходов ежду состояниями $f(\omega)$ существует следующее соотношение [1]:

$$I(\omega) = \frac{e^2 h^3 \omega^2 N_0 \Omega G^3}{6\pi^3 m^2 c^3} \iint \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial k_1}\right)^{-1} \left[\int \psi_k^* \Delta \psi_0 d\tau\right]^2 \right\} dk_2 dk_3 = AN(\omega) f(\omega).$$

Расчет величин $N(\omega)$ и $f(\omega)$ может быть доведен до численных резуль-атов лишь в грубых приближениях совершенно свободных или сильно вязанных электронов при абсолютном нуле температуры; результаты одобных вычислений многократно обсуждались [2, 3].

В работах [4] были сделаны попытки оценить влияние колебаний ато-ов с изменением температуры твердых тел на так называемую тонкую труктуру спектров поглощения с коротковолновой стороны от основного рая и на структуру эмиссионных полос (в ультрадлинноволновой области ентгеновского спектра) [5, 6].

В работах [4, 5] взаимодействие электрона, вырванного в процессе оглощения из атома в кристаллической решетке, с фононным полем этой ешетки рассматривается как малое возмущение. Следствием такого по-троения теоретического рассмотрения явилось предсказание явления счезновения («таяния») тонкой структуры спектра поглощения с коротко-олновой стороны от основного края с повышением температуры твердого ела (увеличение амплитуды колебаний атомов). Так, для меди в [5] тем-ература «таяния» была, в соответствии с опытными данными, оценена 800°.

Предпринятое нами исследование ставило своей задачей тщательную роверку выводов предыдущих теоретических и экспериментальных работ 4, 6], так как физически казалось ясным, что колебания атомов в кристал-ических решетках металлов и сплавов, амплитуды которых достигают ри высоких температурах (вблизи температур плавления) 15—20% ежатомных расстояний, должны влиять не только на процессы рассея-ия и не должны рассматриваться как малые возмущения.

Специальный интерес представляло выяснение влияния «малых» при-есей на процесс «таяния» тонкой структуры спектров поглощения в связи развиваемыми в последнее время представлениями [7] об образовании разбавленных твердых растворах «атомных блоков» с уменьшенной по-вижностью атомов, входящих в сферу действия этих блоков.

L_{III}-спектры поглощения свинца в металлическом свинце и в спла-ах его с оловом, при содержании последнего 0,2, 0,5, 2,0, 10%, были ис-ледованы на спектрографе с изогнутым кристаллом по методу на прохожде-ие. Линейная дисперсия была 4 XE мм$^{-1}$; условия съемки—21,5 kV; 20 mA; кспозиция — 5—12 час.

Структура сплавов определялась по данным рентгеноструктурных сследований, подтвердивших, что все сплавы представляли собой твердые астворы (сплав с 10% Sn был получен закалкой от $t = 200°$). Спектры

Энергия фотонов (eV) основного L_{III}-края, максимумов и минимумов тонкой структуры спектра поглощения свинца

Исследуемое вещество	Максимум и минимум	Температура, °С				
		300	200	100	20	−190
Сплавы						
Pb	Край		13037	13037	13036	13036
	A		—	—	13046	13047
	α		—	—	13050	13050
	B		—	13059	13060	13059
	β		—	13070	13070	13070
	C		—	13085	13085	13084
	γ		—	13100	—	13100
	D		—	—	—	13114
PbSn (0,2% Sn)	Край	13036	13036		13036	13037
	A	13048	13048		13047	13048
	α	13051	13051		13051	13051
	B	—	13062		13061	13062
	β	—	13071		13071	13071
	C	—	13085		13084	13085
	γ	—	—		—	13101
	D	—	—		—	13114
PbSn (0,5% Sn)	Край		13037		13037	13037
	A		13048		13047	13047
	α		13050		13050	13050
	B		13060		13060	13060
	β		13070		13070	13069
	C		—		13084	13084
	γ				—	13100
	D		—		—	13114
PbSn (2% Sn)	Край	13037	13037		13036	13037
	A	—	13048		13046	13047
	α	—	13050		13050	13050
	B	—	13062		13059	13061
	β	—	13071		13071	13071
	C	—	—		13084	13085
	γ	—	—		—	13100
	D	—	—		—	13114
PbSn (10% Sn)	Край		13037		13036	13037
	A		—		13046	13048
	α		—		13049	13050
	B		—		13059	13060
	β		—		13070	13070
	C		—		13084	13084
	γ		—		—	13100
	D		—		—	13114
Окислы						
PbO_2	Край				13044	
	B				13064	
	β				13086	
	C				13121	
O	Край				13042	
	B				13058	
	β				—	

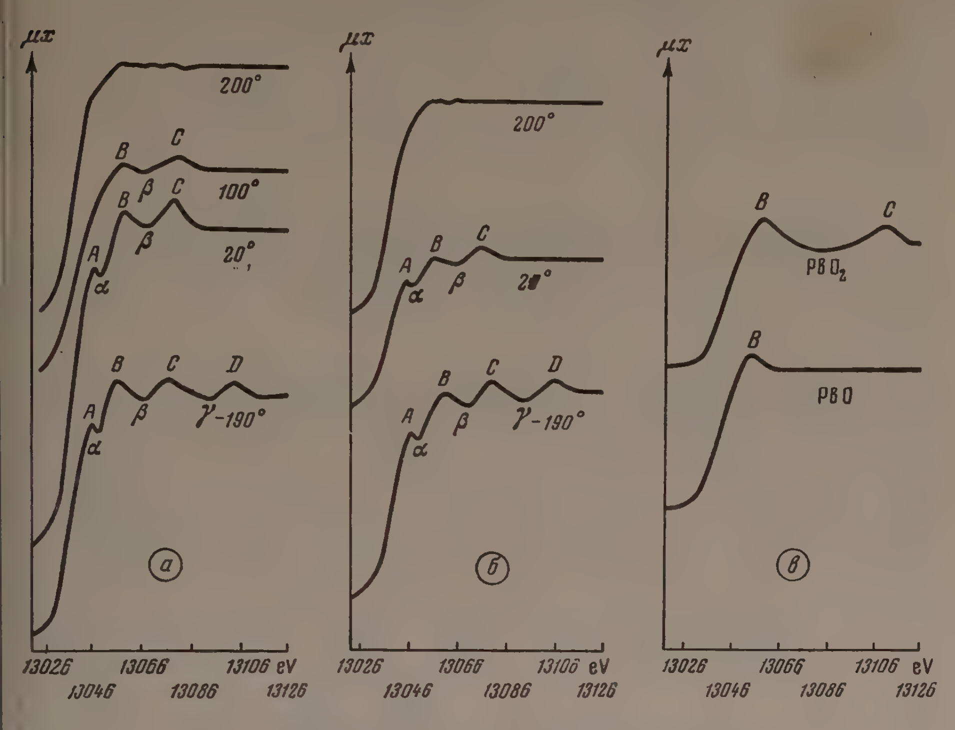


Рис. 1. L_{III} — спектры поглощения свинца в металлическом свинце (*а*), сплаве Pb с 10% Sn (*б*) и в окислах PbO и PbO_2 (*в*)

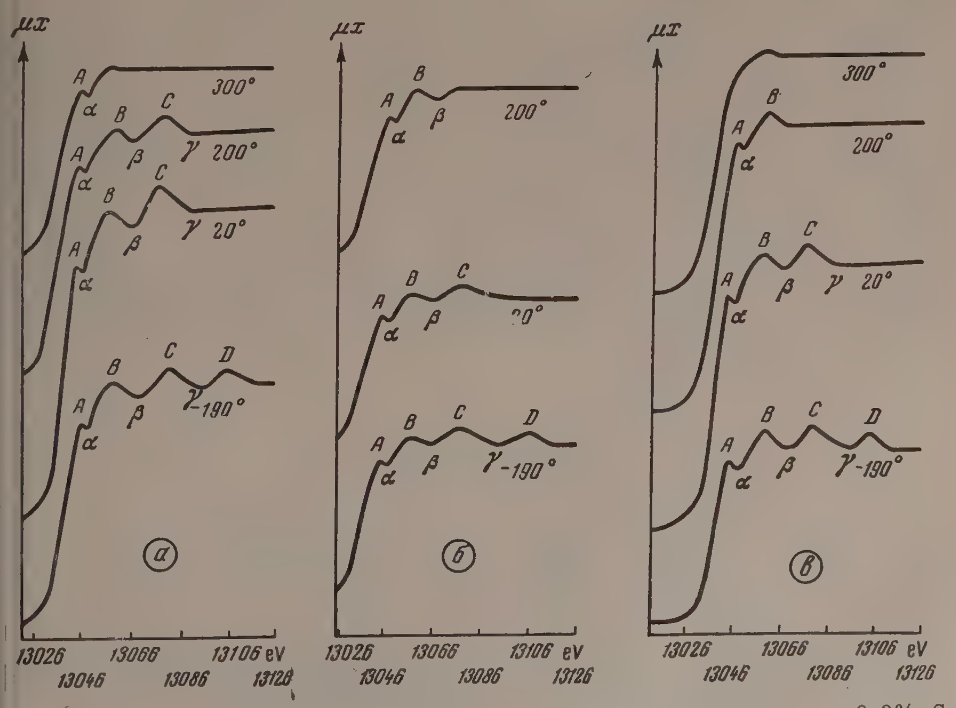


Рис. 2. L_{III} — спектры поглощения свинца в сплавах его с оловом: *а* — 0,2% Sn, *б* — 0,5% Sn, *в* — 2% Sn

поглощения были получены при четырех-пяти температурах, в интервале изменения температур от —190÷+300°. Все съемки велись в специальной вакуумной камере (вакуум порядка $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) Отсутствие окисления при повышенных температурах проверялось съемками одного и того же образца при высокой и после этого при комнатной температурах. Для дополнительного контроля были специально сняты L_{III}-спектры свинца в PbO и PbO_2.

Усредненные по всем полученным микрофотограммам спектры поглощения представлены кривыми рис. 1—2 (каждая кривая является усреднением по 4—5 спектрограммам). Длины волн характерных точек L_{III}-спектров поглощения свинца в металле и сплавах представлены в таблице.

Анализ полученных экспериментально результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Кроме хорошо известного факта «таяния» тонкой структуры с коротковолновой стороны от основного края поглощения с повышением температуры металла, происходит изменение структуры и самого основного края поглощения. Следовательно, изменение частоты и амплитуды атомных колебаний влияет не только на процессы рассеяния (малое возмущение), но и на весь энергетический спектр кристаллической решетки металла.

2. Интенсивность «таяния» тонкой структуры спектра поглощения и структуры самого основного края поглощения свинца в сплавах с оловом при повышении температуры очень сильно зависит от процентного содержания «легирующего» элемента.

Так, если для чистого металлического свинца и сплава его с 10% олова вся структура спектра поглощения целиком исчезает при температуре, меньшей 200°, то для сплава с содержанием олова 0,2—0,5% структура основного края поглощения сохраняется вплоть до $t = 300°$ (т. е даже за 27° до температуры плавления).

Следовательно, наличие «малых» примесей (до 1%) существенно изменяет частоты и амплитуды атомных колебаний с возрастанием температуры по сравнению с этими величинами для чистого металла. Следовательно, наличие «примеси» в металле будет влиять как на процессы рассеяния (хорошо известные зависимости, например, остаточного сопротивления при низких температурах, удельной теплоемкости и т. п. от «примесей»), так и на весь энергетический спектр сплава.

Очень грубая оценка влияния амплитуды колебания атомов при данной температуре на искажение потенциала взаимодействия между атомами в чистом металле позволяет говорить, что это искажение может явиться причиной размытия уровней у границы Ферми, что и приведет к исчезновению структуры основного края поглощения.

Монотонно убывающее влияние «примеси» с увеличением содержания ее находит свое объяснение в развитой ранее теории «атомных блоков» [7].

Более детальные выводы требуют расширения исследования в начатом направлении, поэтому они явятся предметом следующей статьи.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Дирак П., Основы квантовой механики —ОНТИ, М. —Л., 1937; Гейтлер В., Квантовая теория излучения. — М. —К., 1956.
2. Mott N. E., Jones H., Theory a. properties of metals a. alloys., Oxford 1945.
3. Вильсон, Квантовая теория металлов —М. —Л., 1940.
4. Бете и Зоммерфельд, Электронная теория металлов.—ОНТИ, М. —Л., 1938; Костарев А. М., ЖЭТФ, **20**, 811 (1950).
5. Костарев А. И., ЖЭТФ, **21**, 917 (1951); Докторская диссертация. —1953.
6. Skinner H. W., Phil. Trans. Roy. Soc., A., **239**, 95 (1940); Serpe J., C. R., **202**, 1979 (1936).
7. Боровский И. Б. и Гуров К. Л., Физика металлов и металловедение, IV, вып. 1, 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Б. БОРОВСКИЙ, К. П. ГУРОВ, С. А. ДИЦМАН, В. А. БАТЫРЕВ и Н. Д. ЛОБАНОВА

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Изучение атомно-электронной структуры сплавов возможно только путем комплексного применения различных методов исследования свойств сплавов (рентгеноспектральных, рентгеноструктурных, диффузионных, оптических, магнитных, электрических, термофизических и т. п.). Среди этих методов исследования рентгеноспектральный метод играет большую роль для изучения электронной структуры металлов и сплавов. Значительная роль этого метода связана с наличием прямой зависимости между распределением интенсивности рентгеновского излучения по частотам и плотностью распределения электронных состояний по энергиям. Поэтому рентгеноспектральный метод может служить чувствительным индикатором изменения электронной структуры сплавов в зависимости от их составов, температуры и т. п.

Настоящее исследование было посвящено изучению изменения электронного энергетического спектра непрерывных бинарных сплавов твердых растворов переходных элементов на примере системы Cr — Mo по всей диаграмме состояний. Специальную часть исследования составляло выяснение влияния относительно малых концентраций одного из компонентов на электронный энергетический спектр атомов основы сплава.

Особый интерес к разбавленным твердым растворам (как мы будем называть в дальнейшем твердые растворы с малым содержанием одного из компонентов) связан с тем, что, как выяснилось в последние годы, особо чистые металлы обладают физическими свойствами, резко отличаемыми от свойств этого же металла с небольшими примесями. Наиболее яркие примеры влияния малых добавок на свойства можно иллюстрировать на Ti, Cr, Mo. Далее, известно большое влияние добавок в сплавы (легирование сплавов малыми добавками) на разнообразные физические свойства сплавов. Наконец, развивая современную теорию сплавов, принципиально следует начинать с рассмотрения бесконечно разбавленных твердых растворов. Поэтому, естественно, наше исследование было начато с изучения рентгеновских спектров образцов металлического хрома различной частоты. Для исследования были выбраны: хром, полученный йодидным путем* (наибольшие примеси в нем составляют газы — азот и кислород), электролитический хром, полученный в ЦНИИЧЕРМЕТ, чистоты 99,90— 99,85% и промышленный гидридный, чистоты 99,5%.

Наряду с этим из-за отсутствия в литературе достаточно надежных данных необходимо было провести рентгеноспектральное исследование и чистого металлического молибдена.

С нашей точки зрения, наиболее полные данные о характере изменения электронного энергетического спектра в сплавах или химических соединениях можно получить, исследуя изменения структуры линий и краев поглощения для всех компонентов исследуемого сплава или химического соединения во всех доступных для исследования областях рентгеновского спектра. Поэтому исследование Cr, Mo и сплавов Cr-Mo

* Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. В. Агееву и В. А. Трапезникову за предоставление образцов для исследования.

проводилось по следующим линиям испускания: хрома $K_{\alpha_1\alpha_2}$ ($K - L_{\text{II,III}}$-переход), K_{β_1} ($K - M_{\text{II,III}}$-переход) и молибдена K_{β_5} ($K - M_{\text{IV,V}}$-переход), $L_{\alpha_1\alpha_2}$ ($L_{\text{III}} - M_{\text{IV,V}}$-переход), L_{β_1} ($L_{\text{II}} - M_{\text{IV,V}}$-переход). Эти линии связаны с переходами между глубокими атомными уровнями. Кроме того, изучалась линия хрома K_{β_5} ($K - M_{\text{IV,V}}$-переход) и линия молибдена L_{β_2} ($L_{\text{III}} - N_{\text{IV,V}}$-переход), которые обязаны переходам с $3d$- и $4d$-полос хрома и молибдена на внутренние $1s$- и $2p$-уровни. Исследовались также K- и L_{III}-спектры поглощения хрома и молибдена, соответственно связанные с переходами электронов с $1s$- и $2p$-уровней в незаполненную часть полосы проводимости, а также в $3d$- и $4d$-полосы.

Сплавы системы Cr — Mo с содержанием Mo до 35% выплавлялись в индукционной печи в вакууме. В качестве основы сплава был взят электролитический хром. Сплавы с содержанием 0,5÷22% гидридного хрома выплавлялись в дуговой печи в атмосфере аргона. Состав полученных сплавов приведен ниже.

Состав сплавов,
% вес Mo 0,1 0,14 0,6 0,8 1,17 1,93 2,64 16,8 30,7 80 94 97 99 99,4 100

Сплавы с содержанием до 35% Mo были подвергнуты гомогенизационному отжигу при температуре 1200° в течение 24 час; сплавы с содержанием от 0,5 до 22% Cr отжигались 12 час при температуре 1400°. Твердый раствор сплавов Cr-Mo фиксировался закалкой в воде со льдом после выдержки в течение 2 час при температуре 1200°.

Металлографический анализ шлифов приготовленных сплавов, травленных 30—40 сек электролитически в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при токе 25 mA, показал, что сплавы представляют собой однофазный твердый раствор.

Изучение микротвердости в зависимости от концентрации хрома в сплаве показало, что микротвердость меняется в соответствии с установленной закономерностью изменения твердости для непрерывных твердых растворов. Положение максимума кривой твердости хорошо согласуется с данными [1] (рис. 1).

K-спектр хрома изучался первичным методом на спектрографе с фокусировкой рентгеновского излучения по Иоганну (R = 500 мм) во втором порядке отражения от кристалла кварца ориентировки $(10\bar{1}0)$. В качестве линий сравнения использовались K_{α_1} Fe и K_{α_1} Mn во втором порядке отражения.

Во избежание окисления образцов при исследовании спектров испускания режим работы выбирали пониженным (1—2 mA при 25 kV). Металлографические исследования шлифов хрома, помещавшихся на анод рентгеновской трубки, не показали каких-либо признаков изменения структуры поверхности шлифа и следов окисления после воздействия электронного пучка. Спектры поглощения хрома исследовались при плотности поглотителя 4—5 мг см$^{-2}$.

Таблица 1

Положение линий K_{β_1}, K_{β_5} и K-края поглощения йодидного, электролитического, гидридного хромов

Хром	K_{β_1}		K_{β_5}		K-край		Индекс асимметрии K_{α_1}
	XE	eV	XE	eV	XE	eV	
Йодидный	2080,41 ±0,04	5946,1 ±0,1	2066,45 ±0,03	5986,3 ±0,1	2065,76 ±0,08	5988,3 ±0,03	1,30 ±0,06
Электролитический	2080,61 ±0,05	5945,5 ±0,1	2066,59 ±0,03	5986,0 ±0,1	2066,03 ±0,06	5987,5 ±0,2	1,4 ±0,06
Гидридный	2080,79 ±0,04	5945,0 ±0,1	2066,73 ±0,05	5985,5 ±0,1	2066,1 ±0,1	5987,5 ±0,1	1,20 ±0,04

Использовался вольфрамовый анод. Режим работы трубки 30 mA при 25 kV; экспозиция — 0,25÷1 час. В табл. 1 приведены данные по исследованию параметров указанных линий и краев поглощения как среднее из 8—10 спектров.

На рис. 2 приведен ход коэффициента поглощения в области K-края поглощения йодидного хрома (ход коэффициента поглощения для электролитического и гидридного хрома аналогичен).

L-спектры испускания и поглощения молибдена исследовались на указанном выше спектрографе в первом порядке отражения. Изучался молибден чистоты 99,1%.

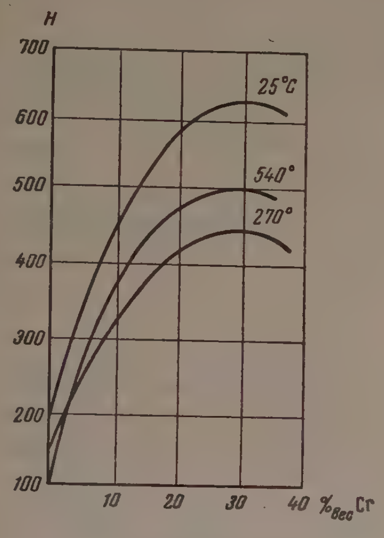


Рис. 1. Микротвердость сплавов Cr-Mo [1]

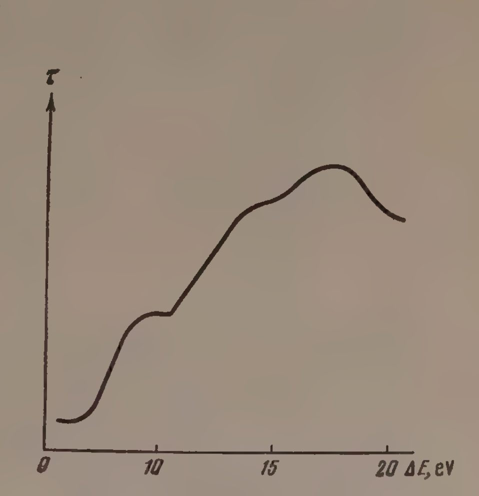


Рис. 2. K-край поглощения Cr для йодидного хрома

В качестве линий сравнения использовались: для L_{α_1, α_2} Mo — K_{α_1} Ti (второй порядок отражения) и K_{α_1} S (первый порядок отражения); для L_{β_1} Mo и L_{β_2} Mo — линии L_{β_1} Ba и L_{β_2} Ba и при исследовании L_{III}-края поглощения молибдена — $K_{\alpha1\ \alpha2}$ V (второй порядок отражения) и K_{α_1} Cl (первый порядок отражения). Режим работы трубки: 5 mA при 15 kV и 30 mA при 5,5 kV (соответственно при съемке спектров испускания и поглощения). Ход коэффициента поглощения в области L_{III}-края поглощения Mo для металлического молибдена и соединений MoS_2 и MoO_3 приведен на рис. 3. В табл. 2 приведены данные о положении в шкале энергий характерных точек края поглощения.

Рентгеноспектральные исследования твердых растворов системы Cr — Mo проводились на указанных ранее сплавах. Спектры хрома и молибдена в сплавах получались в экспериментальных условиях, при-

Таблица 2

Положение характерных точек L_{III}-края поглощения молибдена

Точки спектра	Исследуемое вещество		
	Mo металлич.	MoO_3	MoS_2
A	2519,3 ± 0,1	2521,3 ± 0,1	2520,1 ± 0,1
B	2522,8 ± 0,1	2525,0 ± 0,1	2523,6 ± 0,1
C	—	2527,2 ± 0,2	—

менявшихся при исследовании спектров чистого хрома и молибдена. Были исследованы линии K_{β_1}, K_{β_5}, K_{α_1,α_2}, сателлит $K_{\beta'}$Cr и K-край поглощения хрома; эмиссионные линии L_{α_1,α_2}, L_{β_1}, L_{β_2}, K_{β_1}, K_{β_2} молибдена и L_{III}-край поглощения молибдена. Данные о положении по длинам волн максимумов изученных эмиссионных линий и краев поглощения приведены в работе [2]. На рис. 4 представлена форма сателлита $K_{\beta'}$Cr для

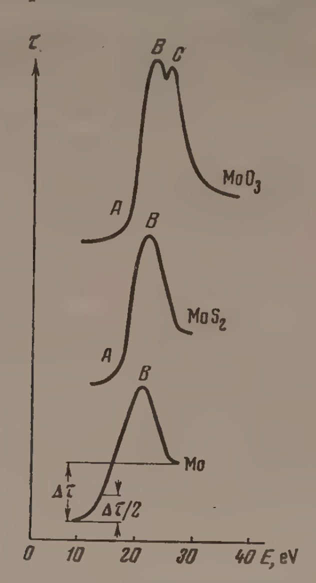


Рис. 3. L_{III}-край поглощения Mo для металлического молибдена и в соединениях

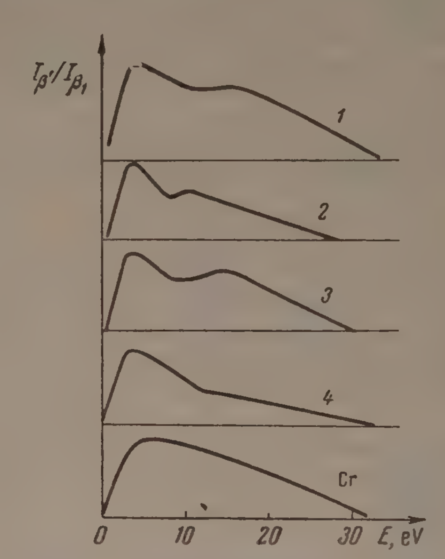


Рис. 4. Форма сателлита $K_{\beta'}$ для чистого хрома и сплавов Cr-Mo: 1 — 97% Mo, 2 — 94% Mo, 3 — 80% Mo, 4 — 30% Mo

чистого хрома и некоторых сплавов. Ход коэффициента поглощения вблизи K-L_{III}-краев поглощения хрома и молибдена в сплавах аналогичен ходу соответствующих кривых чистого хрома и молибдена, представленных на рис. 2 и 3.

Положение линий K_{β_1} и K_{β_2} молибдена в сплавах в пределах ошибок эксперимента не изменяется.

Специальное исследование было проведено с целью выяснения влияния условий возбуждения на основные параметры эмиссионных линий K_{β_5}Cr и L_{β_2}Mo и поверхностной плотности поглотителя на L_{III}-спектр поглощения молибдена.

Представленная на рис. 5 зависимость формы L_{β_2}-линии молибдена от напряжения, приложенного к рентгеновской трубке, показывает, что коротковолновый край исследованной линии при напряжениях, больших 3,6 kV, искажается реабсорбцией излучения в материале анода. Аналогичное искажение имеет место и для коротковолновой части линии K_{β_5} хрома. В табл. 3 и 4 приведены данные о зависимости индекса асимметрии и ширины линий K_{β_5}Cr и L_{β_2}Mo от напряжения на рентгеновской трубке.

В свете установленных нашими исследованиями фактов необходимо с осторожностью подходить к имеющимся в литературе данным об изменении формы последних эмиссионных линий (таких, как K_{β_5}Cr и L_{β_2}Mo). Во избежание ошибочной интерпретации смещения середины коротковолновой части подобных линий как следствия изменения числа заполненных электронных состояний в различных химических соединениях и сплавах, необходимо в каждом специальном случае учитывать изменение положения и структуры соответствующего края поглощения.

Таблица 3

Индекс асимметрии K_{β_5} линии Cr

Напряжение на трубке, kV	7	8	9	10	30
Индекс асимметрии K_{β_5}Cr	1,8	1,7	2	2,4	2

Таблица 4

Зависимость формы L_{β_2}-линии Mo от напряжения

Напряжение на трубке, kV	3,6	5	5,2	6	10	30
Индекс асимметрии L_{β_2} Mo	1	1,2	1,2	1,2	1,5	1,6
Ширина L_{β_2} Mo, eV	6	5,3	5,3	5,3	5,4	4,9

Исследование зависимости характера L_{III}-края поглощения молибдена от плотности поглотителя показало следующее. Применявшаяся обычно плотность 2—4 мг см$^{-2}$ приводит к существенному искажению формы L_{III}-края поглощения и полному исчезновению селективной линии поглощения (рис. 6). Использование в данной работе поглотителей с плотностью порядка 1 мг см$^{-2}$ (что для веществ с большой объемной плотностью (Mo и MoS_2) представляет значительные трудности) позволило получить действительный ход коэффициента поглощения в области L_{III}-края поглощения (см. рис. 3) в металле, сплавах и соединениях,

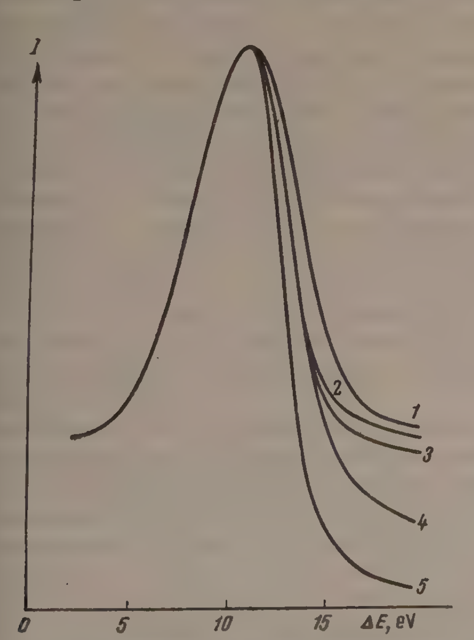


Рис. 5. Форма линии L_{β_2} Mo. Напряжение на трубке: *1* — 3,6 kV, *2* — 5 kV, *3* — 5,2 kV, *4* — 10 kV, *5* — 30 kV,

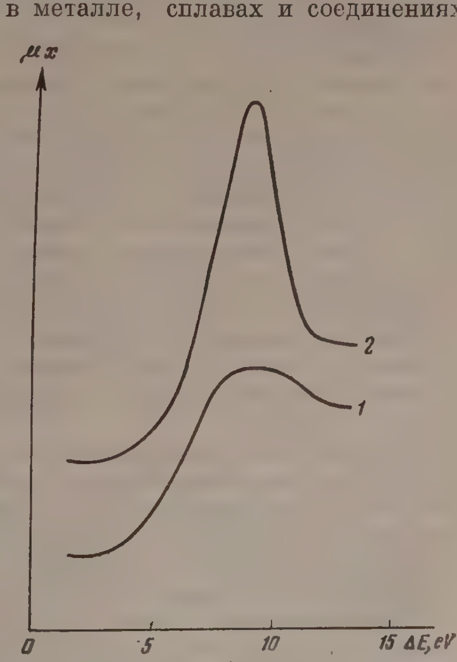


Рис. 6. L_{III}-спектры поглощения Mo при плотностях поглотителя: *1* — 3 мг см$^{-2}$, *2* — 1 мг см$^{-2}$

во многих основных чертах отличающийся от данных, имеющихся в литературе [3].

Рассмотрение экспериментальных результатов рентгеноспектральных исследований позволяет констатировать следующее.

1. Для трех образцов металлического хрома различной степени чистоты экспериментально надежно фиксируется изменение параметров линий рентгеновского спектра K_{β_1}, K_{α_1}, K_{β_5}. Две из указанных линий K_{α_1}, K_{β_1} обязаны своим происхождением переходам между глубокими атомными уровнями: $K - L_{III}$ $(1s - 2p)$ и $K - M_{II,\,III}$ $(1s - 3p)$, соответственно; линия K_{β_5} связана с переходом электронов с $3d$-полосы, перекрывающейся с полосой проводимости, на внутренний K-уровень $(1s)$.

По мере уменьшения содержания примеси в хроме от гидридного к йодидному линии K_{β_1} и K_{β_5} смещаются в коротковолновую сторону. Индекс асимметрии линии K_{α_1} меняется очень резко. Положение K-края поглощения и ход коэффициента поглощения не меняется.

2. Для характеристики относительного поведения электронного энергетического спектра при переходе от чистых металлов к сплавам можно выбрать изменение по абсолютной величине энергии уровней Cr и Mo в сплавах Cr-Mo относительно энергии соответствующих уровней чистого хрома и молибдена. При такой сравнительной оценке будем исходить из предположения, что энергия K-уровня $(1s)$ для атомов в чистом металле и сплаве сохраняет постоянное значение. Тогда окажется, что энергия уровня $M_{II,\,III}$ Cr возрастает по абсолютной величине при переходе от электролитического Cr к сплавам с содержанием примеси от 0,14 до 1%, оставаясь далее постоянной до содержания Mo порядка 31%. Аналогичное смещение наблюдается для уровня $M_{IV,\,V}$ хрома. Однако, испытав заметное смещение в области малых содержаний примеси, этот уровень сохраняет постоянное по абсолютной величине значение энергии относительно чистого хрома вплоть до сплавов с 2,5% Mo. В сплавах с большей концентрацией Mo наблюдается дальнейшее увеличение абсолютного значения энергии $M_{IV,\,V}$-уровня хрома. Наибольшее значение смещения $M_{IV,\,V}$-уровня в исследованных сплавах имеет место в сплаве с содержанием 80% Mo.

Рассмотрение поведения уровней $M_{IV,\,V}$ и $N_{IV,\,V}$ молибдена в сплавах показывает, что при малом содержании примеси хрома в молибдене (до 1%) энергия $M_{IV,\,V}$- и $N_{IV,\,V}$-уровней по абсолютной величине возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации хрома уменьшает абсолютное значение энергии $M_{IV,\,V}$ и $N_{IV,\,V}$-уровней. При этом $M_{IV,\,V}$-уровни почти сохраняют абсолютное значение их энергии с тенденцией к небольшому уменьшению в сплавах с бóльшим содержанием Cr. Для $N_{IV,\,V}$-уровней характерно начальное резкое уменьшение абсолютного значения его энергии и в области сплавов с 20—70% Cr.

Практически постоянное значение индекса асимметрии линии $K_{\alpha_1\alpha_2}$ Cr во всех исследованных сплавах (за исключением сплава с 0,07% Mo) является, с нашей точки зрения, экспериментальным подтверждением исходного предположения о неизменности энергии K-уровня в атомах хрома в сплавах.

Дополнительно следует отметить, что для ряда сплавов с последовательным увеличением содержания в них Mo форма сателлита $K_{\beta'}$ Cr существенно меняется и при больших концентрациях молибдена распределение интенсивности в них становится практически идентичным с распределением интенсивности для сателлита $K_{\beta'}$ Mn (элемента атомного номера, на единицу большего, чем у хрома).

Такое поведение электронных энергетических уровней атомов возможно объяснить следующим образом. Увеличение по абсолютному значению энергии уровня связано, в первую очередь, с увеличением эффективного заряда ядра, которое может происходить, например, за счет потери части $3d$-электронов в результате пространственного перераспределения

электронов под влиянием изменения концентрации второго компонента твердого раствора. Таким образом, увеличение по абсолютному значению энергии уровней атомов свидетельствует о приобретении ими избыточного положительного заряда по сравнению с их зарядностью в чистом металле, тогда как уменьшение абсолютного значения энергий уровней свидетельствует об уменьшении эффективного заряда ядра.

Рассмотрение с этой точки зрения экспериментальных данных приводит к предположению, что в сплавах Cr-Mo Mo как примесь имеет избыточный отрицательный заряд, а хром как основа — положительный; изменение зарядности не сказывается, однако, на форме линий K_{β_5} Cr и L_{β_2} Mo, так как в среднем (на атом) это изменение мало.

В сплавах с малым содержанием Cr атом Cr как примесь также имеет некоторый избыточный отрицательный заряд.

В сплавах в интервале концентраций 1÷30% Mo хром имеет положительный избыточный, а молибден — отрицательный избыточный заряд.

* * *

Установленные факты — влияние малых примесей на электронный энергетический спектр атомов элемента — основы сплава и деформация почти всех электронных энергетических уровней атома (включая и наиболее глубокие) — позволили нам развить некоторые новые представления по теории разбавленных твердых растворов на основе элементов переходных групп (элементов с дефектными $(n-1)d$- и $(n-1)f$-оболочками). Сущность этих модельных представлений состоит в следующем.

В работах [4, 5] нами уже отмечалось, что малые концентрации примесей замещения оказывают резкое влияние на свойства металла основы и, в частности, на его электронный спектр. Приведенные выше опытные данные по рентгеноспектральным исследованиям позволяют уточнить развиваемые нами теоретические представления. Согласно этим представлениям [6], важнейшим результатом влияния примесей в переходных металлах является образование атомных блоков размерами 10^{-7} см с повышенной прочностью связей атомов в этих блоках. В настоящей статье нас интересует не величина этой дополнительной межатомной связи, а характер изменений в спектре. Эти изменения и являются первичной причиной образования упомянутых связей.

При теоретическом рассмотрении исходной является модель для бесконечно разведенного твердого раствора («одна примесь в металле»).

Пусть зарядность атомных остовов металла-основы равна $+Ze$ (e — абсолютная величина заряда электрона; следовательно, Z электронов у каждого атома отданы в обобществленную полосу проводимости). На основании опытных данных по рентгеноспектральным исследованиям разведенных твердых растворов делается заключение, что металлический примесный атом, попадая в металл, теряет свои слабо связанные валентные электроны, отдавая их в полосу проводимости электронного спектра металла-основы. Тем самым примесный атом приобретает определенную положительную зарядность.

Однако, если примесью является переходный элемент, имеющий недостроенную внутреннюю электронную оболочку, положение с определением зарядности примеси усложняется в связи с тем, что в зависимости от сравнительного расположения энергетического электронного спектра металла-основы и электронного спектра недостроенной оболочки примеси возможны как потеря, так и приобретение электронов этой оболочкой и соответствующее изменение «обычной» зарядности [7]. Зарядность примеси может оказаться как больше, так и меньше зарядности атомных остовов основы.

Задачу о влиянии возмущающего действия примеси замещения на электронный спектр металла-основы удобнее всего решать в представлении, что во всех узлах имеется одинаковая зарядность, создающая

идеальный периодический потенциал решетки, которому соответствует нормальный невозмущенный спектр металла-основы. В узле, где находится примесь, кроме нормального заряда, помещается еще «избыточный заряд», возмущающий электронный спектр. Задача, таким образом, сводится к проблеме определения возмущающего действия избыточного заряда на известный невозмущенный спектр чистого металла-основы. Избыточная зарядность определяется как разность между истинными зарядностями примеси и атомного остова металла-основы. Очевидно, избыточная зарядность может быть как положительного, так и отрицательного знака.

Избыточная зарядность экранируется электронами проводимости (а частично и электронами недостроенных оболочек). Экранирование означает изменение пространственной плотности электронов (уплотнение их в окрестности примеси с положительным избыточным зарядом и разрыхление вокруг примеси с отрицательным избыточным зарядом). С энергетической точки зрения этому соответствуют локальные уплотнения или разрыхления квазиуровней в полосе проводимости [8]. При такой локальной деформации полосы проводимости происходит сдвиг всех квазиуровней полосы проводимости. При этом при локальном уплотнении часть незанятых уровней, лежащих выше уровня Ферми, сместится вниз и окажется под ним; аналогично — при разрыхлении часть занятых уровней в соответствующей локальной области сместится из-под уровня Ферми вверх и окажется над ним. В обоих случаях произойдет пространственное перераспределение электронов для выравнивания их энергий по уровню Ферми. В результате и получается упомянутое выше экранирование избыточного заряда примеси.

Вне этой области влияние примеси практически пренебрежимо мало. Область экранирования ограничивается некоторой окрестностью примесей. Таким образом, эффективный возмущающий потенциал оказывается короткодействующим. Форма и величина деформации электронного спектра в первую очередь определяется видом этого потенциала. Как показывают теоретические и экспериментальные исследования [4, 8—10], возмущающий потенциал в случае бесконечно разведенного твердого раствора достаточно удовлетворительно можно аппроксимировать в виде

$$W(r) = \frac{Z'e}{r} e^{-qr}, \quad (1)$$

где r — расстояние от примеси, $Z'e$ — избыточный заряд (могущий быть обоих знаков) примеси, q — параметр, вообще говоря, зависящий от Z' и определяющий эффективный радиус действия примеси $R_{эф}$. В случае конечных концентраций примеси форма потенциала, очевидно, сложнее. Однако, если концентрация примеси такова, что между примесями существует только статистическая корреляция в равномерности ее пространственного распределения, но отсутствует прямое взаимодействие (расстояние между примесями больше их эффективного радиуса действия), то при грубо качественных оценках различных характеристик можно использовать для возмущающего потенциала формулу (1). Область концентраций, где допустимо такое приближение, эмпирически можно определить, например, из опытных данных по зависимости коэффициента самодиффузии элемента металла-основы от концентрации примеси (см. [11]).

Математические оценки результатов действия примеси в настоящее время можно производить в так называемом приближении «жесткой полосы», в котором принимается, что все квазиуровни полос спектра электронов металла-основы в какой-либо пространственной точке под влиянием примеси смещаются на одну и ту же величину, определяемую просто потенциальной энергией возмущающего действия примеси на электрон в данной точке (точнее, у данного атомного остова).

Если величину смещения обозначить через ΔE, то в приближении «жесткой полосы» (см. [1, 6]):

$$\Delta E = - eW(r) \tag{2}$$

для любого уровня (с любым значением E^0 — энергии уровня при отсутствии возмущения).

Однако в общей теории возмущения этой формулы получить нельзя. В связи с этим весьма существенно проанализировать характер допущений, неявно делаемых при использовании этого приближения, даже в тех случаях, когда не предполагают малость $|eW(r)|$ по сравнению с энергией уровня Ферми [9].

Наш теоретический анализ [2] показал, что приближение жесткой полосы получается только в том случае, если периодическую часть блоховских функций можно аппроксимировать при помощи атомных функций, подчиняющихся очень жестким условиям локализации. Следовательно, это приближение лучше подходит для внутренних, а не для внешних электронов, что очевидно из физических соображений. Однако применимость приближения к глубоким внутренним электронам обесценивается тем обстоятельством, что влияние примеси на них затушевывается более сильным влиянием изменения энергетического спектра электронов соседней оболочки (более внешней). Кроме того, эффективность влияния примеси понижается для электронов глубоких оболочек (в многоэлектронных атомах для $1s$-электронов влияние примеси можно считать исчезающе малым).

Для внешних же электронов и, в первую очередь, для электронов полосы проводимости приближение жесткой полосы может служить лишь для грубо качественных ориентировочных оценок. Более интересны эти оценки будут для электронов недостроенных оболочек, имеющих общий уровень Ферми с электронами проводимости.

Как уже отмечалось, в экранировании избыточной зарядности примеси участвуют также электроны с недостроенных оболочек атомных остовов металла-основы, например $3\text{-}d$ электроны у хрома. Это означает, что при выравнивании энергий электронов по уровню Ферми некоторые атомные остовы хрома в окрестности примеси потеряют или приобретут $3\,d$-электроны. В среднем эти атомные остовы будут иметь теперь новую зарядность, так что их можно рассматривать как индуцированные примеси с избыточной зарядностью, знак которой противоположен знаку избыточной зарядности основной примеси.

При помощи приближения жесткой полосы оценить эту зарядность можно следующим образом.

Пусть $R_{эф}$ — эффективный радиус действия основной примеси. Тогда общая величина экранирующего заряда, приходящаяся на $3\,d$-электроны, определится, очевидно, по формуле:

$$(Ze)_{3d} = \int e\,\{\rho_{3d}(E_\Phi) - \rho^0_{3d}(E_\Phi)\}\,d\tau, \tag{3}$$

где $\rho^0_{3d}(E_\Phi)$ и $\rho_{3d}(E_\Phi)$ — пространственные плотности $3\,d$-электронов в чистом металле и в случае наличия примесей. Далее, имеем

$$\rho_{3d}(E_\Phi) = \rho^0_{3d}(E_\Phi + \Delta E_\Phi). \tag{4}$$

Величина сдвига ΔE ничтожно мала. Поэтому

$$\rho_{3d}(E_\Phi) = \rho^0_{3d}(E_\Phi) \approx \Delta E_\Phi \left(\frac{\partial \rho^0_{3d}}{dE}\right)_{E=E_\Phi}. \tag{5}$$

В приближении «жесткой полосы»

$$\Delta E_\Phi = - eW(r). \tag{6}$$

Кроме того $\left(\frac{\partial \rho_{3d}^0}{\partial E}\right)_{E=E_\Phi} = n_{3d}^0(E_\Phi)$—плотность уровней $3d$-полосы около уровня Ферми в чистом металле. Далее, поскольку атомные размеры малы, распределение $3d$-электронов можно считать во всех случаях сферически симметричным относительно основной примеси. Тогда получим

$$(Ze)_{3d} = -4\pi e^2 n_{3d}^0(E_\Phi) \int^{R_{эф}} W(r)\, r^2 dr. \tag{7}$$

Этот экранируемый заряд распределен в сфере радиуса $R_{эф}$. Число атомных остовов основы в этой сфере равно

$$x\,\frac{\frac{4\pi}{3} R_{эф}^3}{V_{яч}}, \tag{8}$$

где $V_{яч}$ — объем элементарной ячейки; для хрома с объемно-центрированной кубической решеткой $V_{яч} = a^3$; x — число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку (у хрома $x = 2$). Таким образом, средний индуцированный $3\,d$-заряд, приходящийся на один атомный остов основы в области, где эффективно действие примеси, равен

$$(\overline{Ze})_{3d} = \frac{-4\pi e^2 n_{3d}^0(E_\Phi) \int^{R_{эф}} W(r)\, r^2 dr}{x\,\frac{\frac{4\pi}{3} R_{эф}^3}{a^3}}. \tag{9}$$

В оптимальном случае действия примеси, когда блоки охватывают весь объем системы, но основные примеси между собой не взаимодействуют, величина $(\overline{Ze})_{3d}$ будет средней избыточной индуцированной зарядностью, приходящейся на каждый атомный остов системы. Такое изменение средней зарядности должно, согласно правилу Мозли, сказаться на величинах рентгеновских термов; направление изменения этих термов дает однозначный ответ о знаке индуцированной избыточной зарядности атомных остовов основы, а следовательно, и о знаке избыточной зарядности примеси.

В свете этих теоретических соображений можно удовлетворительно объяснить характер изменения рентгеновского спектра переходного металла в зависимости от концентрации примеси.

Итак, для определения величины зарядности атомов примесей и атомов основы необходимо из рентгеновских спектров определить величину $n^0_{3d}(E_{эф})$. По экспериментальным данным, приведенным выше, подобной качественной оценки пока провести невозможно. Для осуществления этой возможности необходимо продолжить исследования в области ультрадлинноволнового спектра, исследовав L- и M-спектры Cr и Mo. В длинноволновой области получается значительно большая разрешающая способность по энергиям (порядка 0,05—0,1 eV); только с подобными величинами разрешающей способности можно рассчитывать получить количественные данные.

Непосредственно величину зарядности атомов примеси можно получить при изучении характера электролиза атомов элементов в твердых растворах [12].

Заключение

В результате рентгеноспектрального исследования электронного энергетического спектра твердых растворов и теоретического анализа проблемы разбавленных твердых растворов мы приходим к следующим общим выводам.

1. В разбавленных твердых растворах вблизи атомов примесей, имею-щих отрицательный избыточный заряд, образуются «атомные блоки» эффективным радиусом действия 10^{-7} см (в случае, если атомами основы являются атомы элементов переходных групп). В пределах этих блоков воз-никают дополнительные силы взаимодействия; потенциал этих сил имеет характер короткодействующего (обрезанного) потенциала.

2. Наиболее сильно влияние этих «блоков» сказывается на энергети-ческий электронный спектр до тех пор, пока отсутствует взаимодействие между примесными атомами.

3. В пределах значительного интервала изменения концентрации воз-никающая дополнительная связь, имеющая полярный характер, сохра-няется для твердых растворов системы Cr — Mo (хотя теперь уже нет блоков и связь эта слабее). Со стороны Cr этот интервал «постоянной до-полнительной связи» сохраняется в пределах $2\div30\%_{ат}$ молибдена; со стороны Mo—$3\div20\%_{ат}$ Cr.

4. Когда Mo или Cr являются примесными атомами, каждый из них отно-сительно атомов основы (Cr и Mo соответственно) имеет избыточный отри-цательный заряд.

5. Для интервала концентраций Cr $38\div70\%_{ат}$ в твердых растворах его Mo Cr имеет положительный, а Mo — отрицательный избыточный заряд, по сравнению с их зарядностью в чистых металлах.

Лаборатория физических методов исследования
Института металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Kessler, Hansen, Trans. Am. Soc. Met., 42, 1008 (1953).
2. Боровский И. Б., Гуров К. П., Дицман С. А., Батырев В. А., Лобанова Н. А., Сб. «Исследование по жаропрочным сплавам», т. III, Изд. АН СССР, М., 1957.
3. Баринский Р. Л., ДАН СССР, 83, 381 (1952).
4. Боровский И. Б., Гуров К. П., Сб. «Исследование по жаропрочным сплавам», т. II. —Изд. АН СССР, М., 1957.
5. Боровский И. Б., Дицман С. А., Батырев В. А., там же.
6. Боровский И. Б., Гуров К. П., Физика металлов и металловедение, 4, вып. 1, 187 (1957).
7. Jones H., Phil. Mag. 44, 355 (1953).
8. Friedel J., Adv. in Phys., 3, 12 (1954).
9. Alfred L. C. R., March N. H., Phil. Mag., 46, 759 (1955).
10. Mott N. F., Jones H. The theory of the properties of metals and aloys.—Oxford, 1945.
11. Боровский И. Б., Гуров К. П., Миллер Ю. Г., ДАН СССР, 118, 1958.
12. Францевич И. Н., Калинович Д. Ф., Сб. «Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов». —Киев, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Б. БОРОВСКИЙ и В. В. ШМИДТ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ УСТАНОВКИ УРС-50-И В РЕЖИМЕ ДВОЙНОГО КРИСТАЛЛСПЕКТРОМЕТРА

Применение двойного кристаллспектрометра в рентгеноспектральных и рентгеноструктурных исследованиях позволило решить большое число задач, недоступных при использовании других монохроматоров. Основные особенности метода двухкристального спектрометра — это возможность точного учета несовершенства кристалла монохроматора и строгая монохроматизация излучения. Эти особенности позволяют получать такие важные физические характеристики, как естественную ширину линии характеристического рентгеновского спектра [1], дифракционную картину под очень малыми углами [2], количество дефектов роста монокристаллов (так называемых дислокаций) [3], прецизионное измерение постоянных органических кристаллов (порядка 450—500 Å).

Несмотря на очевидную важность подобных исследований и большую распространенность их за рубежом, в СССР до настоящего времени не было ни одной подобной установки, ни одного подобного исследования.

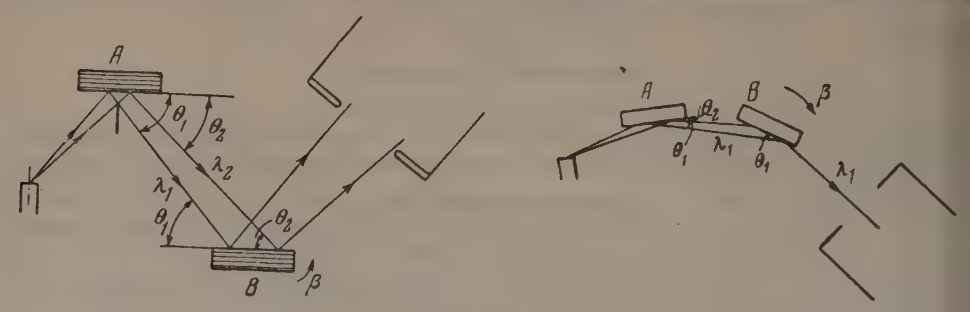


Рис. 1. Положение (*1,—1*)

Рис. 2. Положение (*1, +1*)

После выпуска в Советском Союзе установки УРС-50-И нами были предприняты некоторые усовершенствования ее, позволившие осуществить работу УРС-50-И в режиме двойного кристаллспектрометра. Напомним кратко сущность основных положений двухкристального спектрометра.

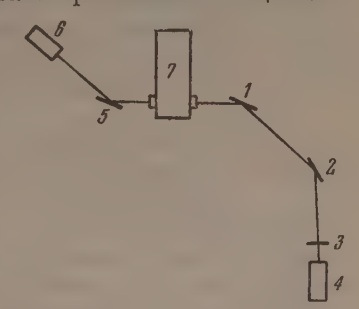
Положение (*1,—1*) (рис. 1): оба кристалла параллельны, отражение в первом порядке. Кристалл *A* рассортировывает все падающее на него излучение в параллельные пучки по длинам волн. Если луч λ_1 отражается от кристалла *A* под углом θ_1, то он падает на кристалл *B* под тем же углом и, следовательно, может отразиться. То же самое можно сказать и про луч λ_2. Дисперсия прибора в этом положении равна нулю.

Предположим, что оба кристалла совершенно идеальны, т. е. отсутствуют не только мозаичность, но и динамическая интерференция (отражение точно под углом Вульфа—Брэгга). Тогда ничтожный поворот кристалла *B* вокруг его оси полностью прекращает отражение в счетчик. Если же кристаллы не идеальны, то интенсивность, регистрируемая счетчиком как функция угла β поворота кристалла *B*, изобразится некоторой кривой с максимумом. Ширина этой кривой отражения в положении (*1,—1*) характеризует качества кристаллических поверхностей обоих кристаллов.

Положение (*1,+1*) (рис. 2): кристаллы антипараллельны, отражение в первом порядке. Если кристалл *B* образует угол Вульфа—Брэгга θ_1 с лучом λ_1, то луч λ_2 уже никак отразиться не может. Теперь прибор обладает дисперсией, и кривая отражения дает форму спектральной линии.

Основной частью двухкристального спектрометра является гониометр УР-3. На гониометре имеется монохроматор, в кристаллодержателе ко-рого крепится кристалл *A*. Кристалл *B* крепится в кристаллодержателе бразца. Работа в режиме двухкристального спектрометра проводилась ри полном удалении всех щелей. На первый кристалл было поставлено эзвие. Для исследования тонкой структуры рентгеновских спектров нами спользовались кристаллы кальцита, обработанные по методу, описанному [4]. На двухкристальном спектрометре надо уметь фиксировать поворот торого кристалла на несколько секунд. Поскольку цена деления лимба гониометра ГУР-3 равна 1′, необходимо поставить дополнительную чер-ячную передачу. Передача, дающая поворот второго кристалла на 18″ ри полном обороте червяка, дала вполне надежные результаты.

Удовлетворительной работы УРС-50-И в режиме двухкристального ектрометра можно добиться только в результате чрезвычайно тщатель-ой юстировки. Она сводится в основном к педующему: 1) совмещение оси вращения ристалла *B* с его отражающей плоскостью и



ис. 3. Схема установки для исследования спектра оглощения: *1* — первый кристалл, *2* — второй кри-алл, *3* — поглотитель, *4* — счетчик Гейгера-Мюл-ера, *5* — дополнительный кристалл, *6* — дополни-льный контрольный счетчик, *7* — рентгеновская трубка

совмещение оси кристалла *B* с плоскостью, параллельной отражающей лоскости кристалла *A*. Было проведено специальное теоретическое сследование точности показаний двухкристального спектрометра и влия-

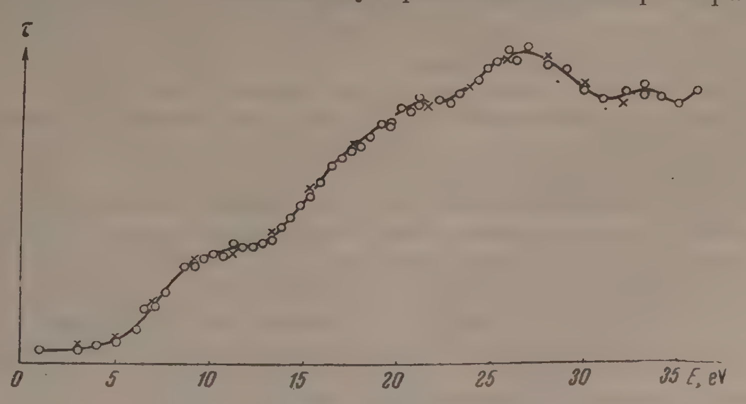


Рис. 4. *K*-край поглощения Fe

ия на нее указанных разъюстировок. Основные результаты следующие: усть ось вращения кристалла *B* образует угол δ с его отражающей пло-остью; тогда в положении (*1,—1*) кривая отражения будет шире кривой тражения при идеальной юстировке на величину

$$\Delta\beta \approx k\varphi_m\delta + \frac{\varphi_m^2\delta^2}{b}, \quad 0 \leqslant k \leqslant 1,$$

е φ_m — максимальная вертикальная расходимость, b — ширина дифрак-ионной картины от кальцита ($\sim 10^{-5}$ радиан).

Если принять $\varphi_m \approx 10^{-2}$, $\delta \sim 1'$, то $\Delta\beta \approx 1''$. Вторая разъюстировка дет к аналогичному результату.

Если предположить, что исследуется спектральная линия, имеющая сперсионную форму, полуширина которой β_0, то относительное уширение нии за счет разъюстировки в положении (1,+1) оценивается как

$$\frac{\Delta\beta}{\beta_0}\approx k\varphi_m\frac{\delta}{b}+\frac{\varphi_m^2\delta^2}{b^2}\approx 0{,}1 \qquad \text{при } \varphi_m\approx 10^{-2},\ \delta\approx 1'.$$

Из этих расчетов видно, что юстировку надо производить с точностью $\delta = 1'$. Такая юстировка была проведена при помощи катетометра КМ-5. После этого в положении (*1*,—*1*) на излучении K_α Мо ширина полученной кривой отражения равнялась 6,5″, теоретическое значение этой ширины в предположении полного отсутствия мозаичности кристалла равно 4,5″ [5].

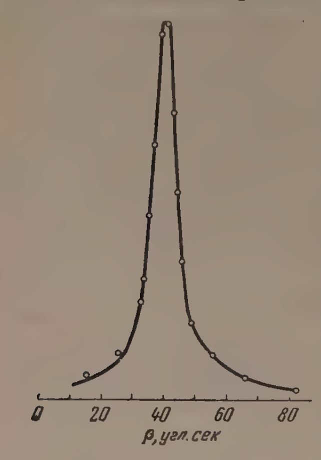


Рис. 5. Кривая отражения в положении (*1*, — *1*). Сплошная линия — дисперсионная кривая; точки экспериментальные

Согласно [6], для регистрации спектра поглощения необходимо произвести измерение интенсивности в каждой точке спектра два раза — с поглотителем и без него. Кроме того, тогда надо предусмотреть специальное устройство, позволяющее ставить поглотитель каждый раз на одно и то же место. Эта методика была нами усовершенствована введением дополнительного контрольного счетчика *6* (рис. 3). При помощи кристалла *5* вырезается участок белого излучения, соответствующий исследуемому интервалу длин волн. Кристалл *5* и счетчик *6* всегда неподвижны, таким образом, показания контрольного счетчика зависят только от режима установки. Если поделить показания счетчика *4* на показания счетчика *6*, то получится величина, не зависящая от случайных изменений режима установки в процессе съемки данной точки. Счетчики сблокированы так, что запускаются и останавливаются одновременно. Наличие контрольного счетчика дало возможность получить кривую белого излучения в исследуемом интервале длин волн, т. е. $I_4/I_6 = f(\lambda)$ при удаленном поглотителе *3*, где I_4 и I_6— показания счетчиков *4* и *6*, соответственно. Эта кривая не зависит от режима установки и является постоянной для данного интервала углов. Эксперимент показал, что эта функция является прямой, параллельной оси абсцисс.

Поэтому в дальнейшем весь спектр снимался с постоянно укрепленным поглотителем. Это существенно сократило время съемки одного спектра.

Выведенный на K-край поглощения Fe ($\lambda = 1{,}74$ Å), наш прибор обладает дисперсией $D = 0{,}35$ Å^{-1}, шириной кривой отражения в положении (*1*,—*1*) $W = 11{,}5''$, разрешающей способностью в положении (*1*,+*1*) $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda D}{W} = 10\,000$. В этом положении из непрерывного спектра вырезается луч, монохроматичность которого $\Delta\lambda \approx 0{,}2$ XE.

В качестве примера на рис. 4 приведен край поглощения Fe.

Неоднократно проверялась повторяемость работы прибора. Повторная съемка указана крестиками. Из рисунка видна вполне удовлетворительная воспроизводимость.

Кривая отражения в положении (*1*,—*1*) имеет дисперсионную форму. В этом мы убедились непосредственно на опыте (рис. 5).

Лаборатория физических методов исследования
Института металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Комптон А., Аллисон С., Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент. —Гостехиздат, Л. —М., 1941.
2. Порай-Кошиц Е. А., УФН, 39, 573 (1949).
3. Kurtz A. D., Kulin S. A., Averbach B. L., Phys. Rev., 101, 1285 (1956).
4. Manning, Rev. Sci. Inst., 5, 316 (1934).
5. Nordling C., Ark. f. Fys., 11, 79 (1956).
6. Beeman W. W., Friedman H., Phys. Rev., 56, 392 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Б. БОРОВСКИЙ, Н. П. ИЛЬИН, Л. Е. ЛОСЕВА, И. Д. МАРЧУКОВА и А. Н. ДЕЕВ

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В МИКРООБЪЕМАХ СПЛАВОВ

В настоящей работе излагаются некоторые из полученных результатов ю исследованию микросоставов сложных образцов и показываются на их римере те возможности, которые открывает рентгеноспектральный метод сследования химического состава в микрообъемах образцов при решении ольшого числа задач металловедения, физики металлов и смежных с ими областей исследования.

Этот метод разрабатывался с 1951 г. Кастеном во Франции и одновре-енно у нас, в Советском Союзе. В настоящее время можно уже отчетливо редставить его основные возможности и перспективы развития.

Кратко сущность метода заключается в следующем. Исследуемый метал-ографический шлиф образца устанавливается в специальной разборной ентгеновской трубке на место анода, так что «зеркалом» анода является оверхность шлифа, микроструктуру которого можно рассматривать металломикроскоп, вмонтированный в трубку. При помощи специальных икровинтов образец может прецизионно перемещаться в плоскости нода. Это позволяет подвести под электронный пучок любую микрообласть лифа. Электронный пучок сфокусирован; диаметр его в плоскости анода-лифа 2—3 μ. Электроны возбуждают атомы материала анода в микрообъе-е около 10 μ^3, что соответствует анализируемой массе вещества около $^{-10}$ г. Таким образом, при средней чувствительности анализа 0,1 % дается обнаружить присутствие в фокальном пятне на аноде-шлифе 10^{-13} г элемента. Анализ химического состава «в точке» по рентгеновскому ектру производится обычными приемами рентгеновской спектроскопии.

Во Франции разработка метода велась путем создания спектрографа фокусировкой рентгеновского монохроматического излучения изогнутым исталлом по методу Иоганссона и микрофокусной трубки с электро-атической фокусировкой электронного пучка. В Институте металлургии Н СССР была разработана установка РСАШ-2 — рентгеновский спектро-аф для анализа шлифов — на элементы от Fe^{26} до Mo^{42} и от Hf^{72} до U^{92}. настоящее время создана также модель установки РСАШ-3Д, на которой зможно будет проводить анализы шлифов на элементы от Fe^{26} до Mg^{12} лючительно.

Установка РСАШ-2 состоит из собственно рентгеновского спектро-афа, микрофокусной рентгеновской трубки, блоков питания и блоков гистрации.

Для разложения в спектр рентгеновского излучения впервые был пользован обращенный метод «на прохождение», разработанный Дю-ндом для анализа γ-спектров радиоактивных элементов. Рентгеновский ротковолновой спектрограф имеет неподвижный, изогнутый по радиусу 0 мм монокристалл кварца $(10\bar{1}0)$ и два подвижных плеча, несущих нтгеновскую трубку и регистратор излучения — счетчик Гейгера.

Микрофокусная рентгеновская трубка представляет собой электронно-тическую систему с электромагнитной фокусировкой электронного чка. При оптимальном диаметре фокального пятна 2—3 μ и тока через убку 10^{-7} — 10^{-8} А при 35—50 kV удельная нагрузка на аноде-шлифе

составляет несколько kW мм$^{-2}$. При такой удельной нагрузке температура в фокальном пятне не превышает 50°.

При разработке конструкции объектного столика было принято за основу то обстоятельство, что наибольший практический интерес имеют исследования непрерывного распределения элементов в образцах, т. е. непрерывный анализ «по точкам». Созданная конструкция столика позволяет прецизионно с точностью около 1 μ непрерывно перемещать образец под электронным пучком со скоростями 10÷150 μ мин$^{-1}$. При одновременной непрерывной регистрации интенсивности линии анализируемого элемента на диаграммной ленте самопишущего потенциометра записывается концентрационная кривая данного элемента по проанализированному участку шлифа с увеличением получающейся картины в 1000÷20 000 раз.

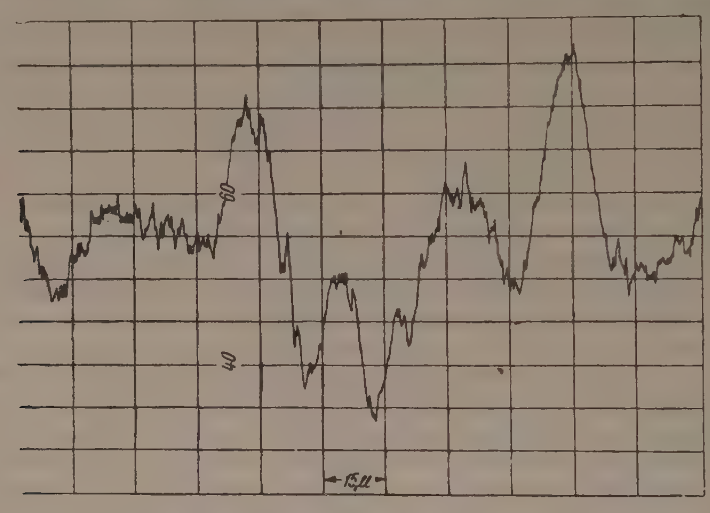


Рис. 1. Распределение рения в твердом растворе рений-никель

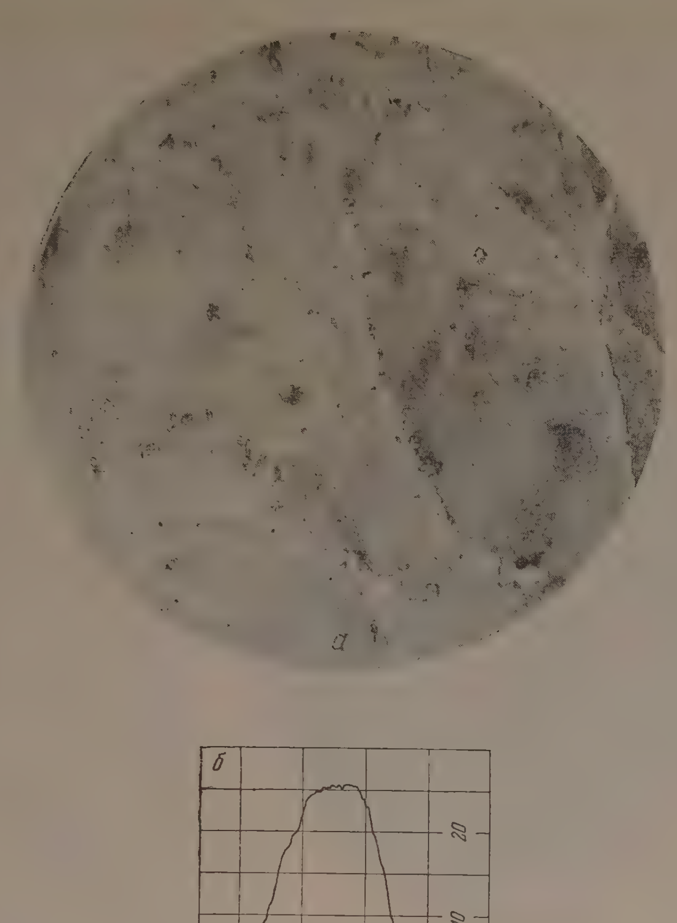
Увеличение определяется соотношением скорости движения образца и диаграммой ленты потенциометра.

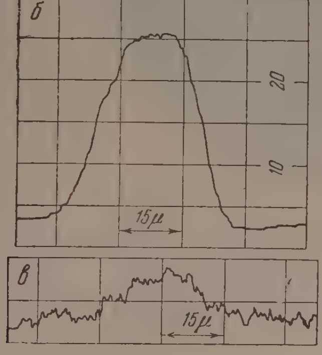
Ниже приводятся результаты некоторых исследований, проведенных при помощи описанной выше установки.

Анализ однородности. Используя непрерывную запись распределения элемента по выбранному направлению на шлифе, можно проверить степень гомогенизации сплава, исследовать распределение элементов в процессе кристаллизации слитков. Существенно то, что при этом нет необходимости выявлять микроструктуру, что особенно важно при исследовании твердых растворов переменных концентраций, или, например, некоторых металлокерамических образцов. В качестве примера такого исследования на рис. 1 приведено распределение рения в твердом растворе рений—никель.

Таблица 1

Состав фаз, $\%_{ат}$	Элемент			
	Ni	Re	W	Mo
Основная фаза сплава	60 ± 2	14	2,8	2,6
Выделившаяся фаза	11 ± 0,5	75	11	6,1
Исходный сплав	65 ± 2	—	3,3	2,7





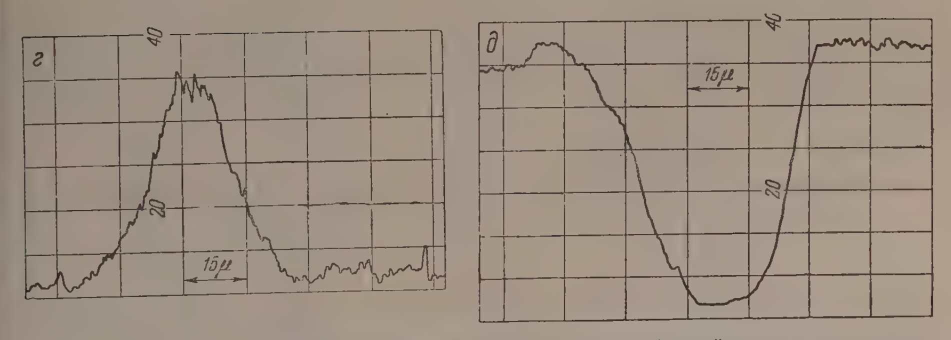
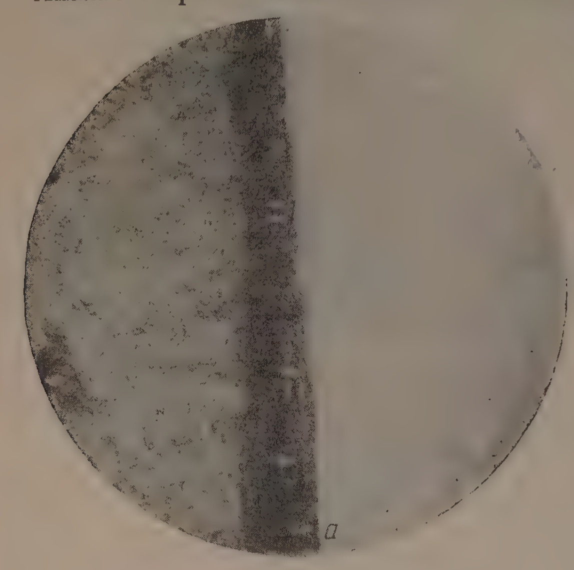


Рис. 2. Анализ состава фаз многокомпонентного сплава с добавкой рения: микроструктура (*а*) и кривые распределения: Re (*б*), Mo (*в*), W (*г*), Ni (*д*)

Анализ состава фаз. На рис. 2 дана микрофотография шлифа многокомпонентного сплава на никелевой основе, в состав которого дополнительно вводилась легирующая добавка рения. Введение рения в сплав привело к выделению новой фазы, видимой в виде светлых зерен. Ниже на этом же рисунке приведены концентрационные кривые, полученные при прохождении через одно из зерен этой фазы. Из приведенных кривых распределения рения, молибдена, вольфрама, никеля следует, что выделяющаяся фаза значительно обогащена рением, вольфрамом, молибденом. Результаты количественного анализа состава фаз сплава на эти элементы приведены в табл. 1.

Анализ сварных и паяных швов. В качестве примера приводится исследование сварного шва, полученного при наплавлении меди на холодную сталь. Металлографический анализ (рис. 3, *а*) показал, что в данном случае образуется промежуточный слой, имеющий переменную ширину 15 ÷ 40 μ. Из кривой (рис. 3, *б*) распределения меди поперек этого слоя, записанной по изменению интенсивности линии $K_{\alpha_{12}}$ Cu, видно, что образующийся слой представляет собой метастабильную фазу постоянного состава, содержащую около 12 % меди.



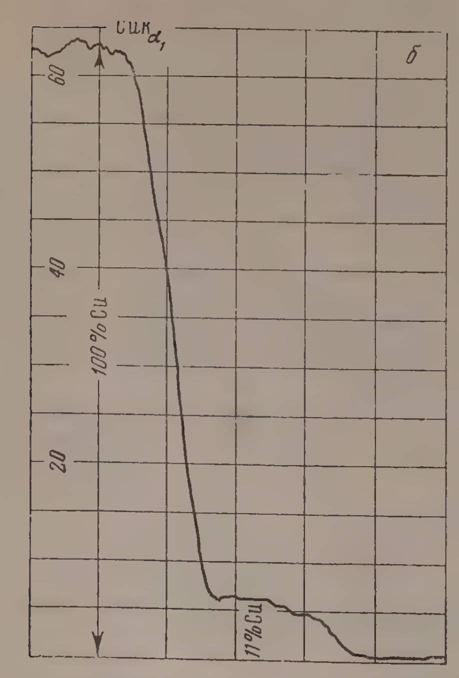
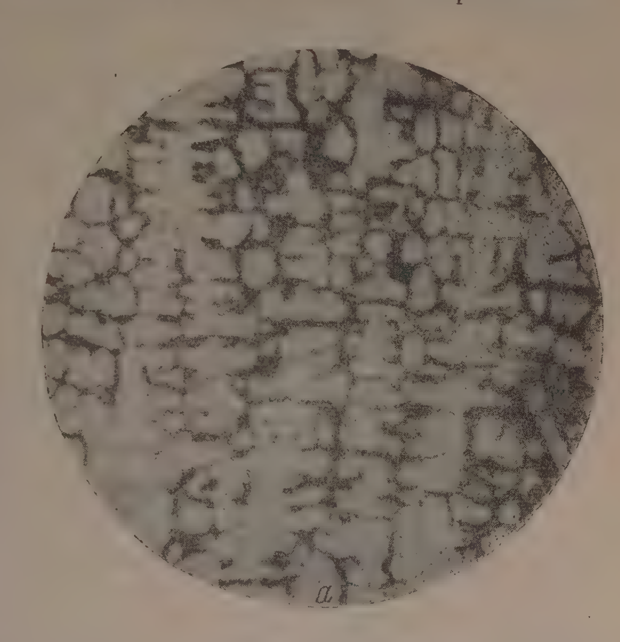


Рис. 3. Сварной шов: *а* — микроструктура, *б* — распределение меди в шве

Применение установки РСАШ-2 впервые позволило провести также исследование микросоставов паяных швов жаропрочных сплавов. Образцы были изготовлены путем газопламенной пайки тремя типами жаропрочных припоев. Было изучено распределение никеля, железа, кобальта, вольфрама, молибдена, марганца по фазам паяного шва, а также изменение химического состава материала швов вдоль и поперек паяного соединения. На рис. 4 даны микрофотография шва одного из образцов и примеры концентрационных кривых, на микрофотографии (рис. 4, *а*) видны две фазы — светлая и темная. На рис. 4, *б* дано распределение молибдена в паяном шве.

Из сопоставления кон-

центрационной кривой с микроструктурой образца в процессе анализа был сделан вывод, что места с повышенным содержанием молибдена соответствуют темной фазе. На рис. 4 (*в* и *г*) приведены концентрационные кривые соответственно — никеля и марганца в начале (место пайки) и конце (место выхода припоя) шва. Из этих кривых следует, что количество никеля уменьшается в конце шва, а количество марганца — увеличивается. Количественный анализ показал, что в данных образцах в белой фазе никеля содержится в начале шва 62 %, а в конце—50 %, марганца в белой фазе в начале шва содержится 2 %, а в конце — 5,5%. Полуколичественный анализ путем непрерывной записи распределения элементов по шву и количественный анализ «в точке» с применением эталонов для всех образцов привели, в частности, к следующим результатам: 1) в темной фазе количество никеля и железа меньше, чем в светлой, а количество молибдена и марганца больше; 2) по мере течения припоя от места пайки к месту выхода припоя количество никеля, вольфрама и железа в них уменьшается, а количество молибдена и марганца увеличивается; 3) при пайке стали Я-1-Т припой в шве значительно обогащается железом (26 % вместо 1—2 %); 4) при пайке выгорает значительное количество марганца. На основании полученных



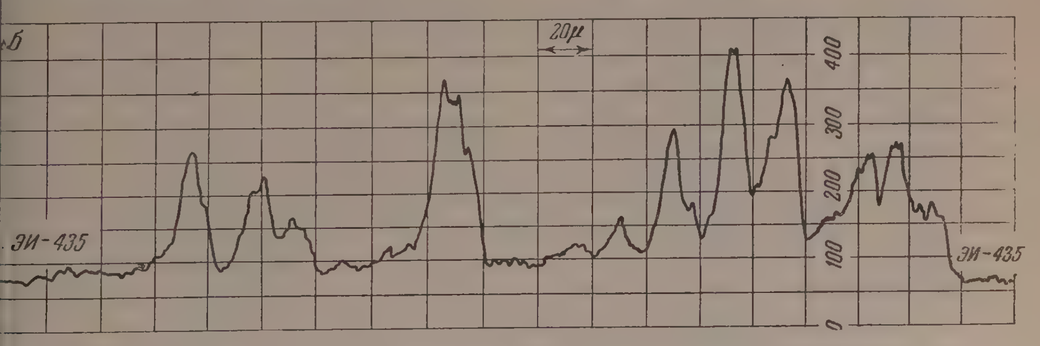


Рис. 4. Паяный шов: *а* — микроструктура, *б* — распределение молибдена в шве

результатов были сделаны практические рекомендации по составам жаропрочных припоев.

Исследование диффузионных слоев. С целью выявления возможностей метода при изучении процессов диффузии были исследованы системы медь — никель и медь — цинк. Компоненты первой системы, согласно диаграмме состояний, образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов; на концентрационной кривой распределения меди (рис. 5), полученной при прохождении электронного зонда поперек диффузионного



Рис. 4. Паяный шов:

в и *г* — распределение никеля и марганца в начале и конце шва (соответственно)

лоя (полученного при температуре 600° и времени отжига 4 час), наблю-
ается характерное непрерывное изменение концентрации элемента.

Компоненты системы медь — цинк, согласно диаграмме состояний, бразуют между собой как твердые растворы, так и несколько фаз постоян-ого состава. Были получены концентрационные кривые распределения еди и цинка поперек диффузионного слоя в образцах, отожженных при эмпературах ниже температуры плавления цинка; также исследовался оличественный состав диффузионных слоев в различных участках.

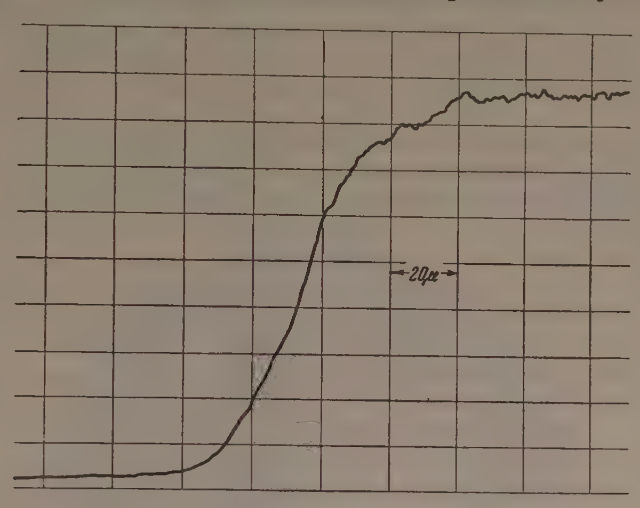


Рис. 5. Распределение меди в диффузионном слое медь — никель, $t = 600°$, $\tau = 4$ час

На рис. 6, *а* приведена микрофотография шлифа, из которой видно, что иффузионный слой состоит из двух резко ограниченных фаз. Концентра-ионные кривые меди и цинка (рис. 6, *б*), записанные при прохождении од-ого и того же участка диффузионного слоя под электронным пучком, акже указывают на наличие в диффузионном слое ($T = 320°$, $\tau = 3$ час) мин) двух фаз постоянного состава. Резкий спад концентрационных кри-ых при переходе от чистого металла к фазе и от одной фазы к другой в ределах локальности измерения (т. е. примерно 2—3 μ, что для диффу-ионного слоя шириною в 200 μ составляет точность около 1 %) позволяет оворить об отсутствии областей твердых растворов и смеси фаз. Неболь-кое отклонение концентрационных кривых от вертикали в переходных бластях полностью объясняется конечными размерами фокуса. Кон-ентрационные кривые позволяют проводить полуколичественный анализ а элементы, для которых они записаны. Точность такого анализа 5—10 тносительных процентов. Так, в данном случае для фазы, наиболее бо-атой цинком, было установлено, что содержание цинка в ней равно при-лизительно 85 %, что соответствует ε-фазе; содержание цинка во второй азе составляло приблизительно 65 %, что соответствует γ-фазе.

Запись концентрационных кривых при прохождении поперек слоя фазы, деланная при большом увеличении, позволила обнаружить изменение остава в пределах одной фазы и установить линейность этого изменения. онцентрационные кривые, записанные для образцов, отожженных при азличных температурах и временах отжига, позволяют также вычислить ирину слоя фазы и тем самым определить коэффициенты диффузии.

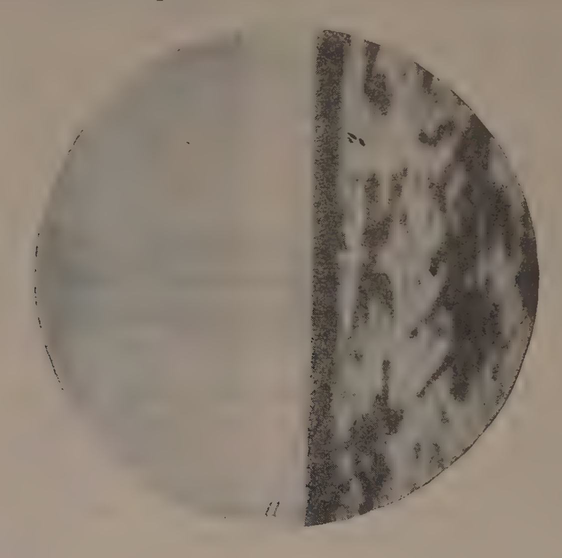
Следует отметить, что при измерении ширины слоев фаз на РСАШ-2 остигается бо́льшая точность по сравнению с другими методами, так как величение получающейся концентрационной кривой (× 20 000) в не-колько раз превышает возможное оптическое увеличение при наблюдении икроструктуры, и прибор позволяет вследствие непрерывной записи

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии, полученные для γ- и ε- слоев

Прибор	γ-фаза		ε-фаза	
	$Q, \frac{кал}{г \cdot атом}$	$D_0, \frac{см_2}{час^{-1}}$	$Q, \frac{кал}{г \cdot атом}$	$D_0, \frac{см^2}{час^{-1}}$
РСАШ-2	11740 (±8%)	11,0	20680 (±26%)	93
Микроскоп	13400 (±12%)	9,84	20800 (±25%)	93

распределения того или иного элемента с большой точностью установить границы между отдельными фазами, особенно между твердым раствором и фазой, что нельзя четко определить на металлографическом микроскопе.



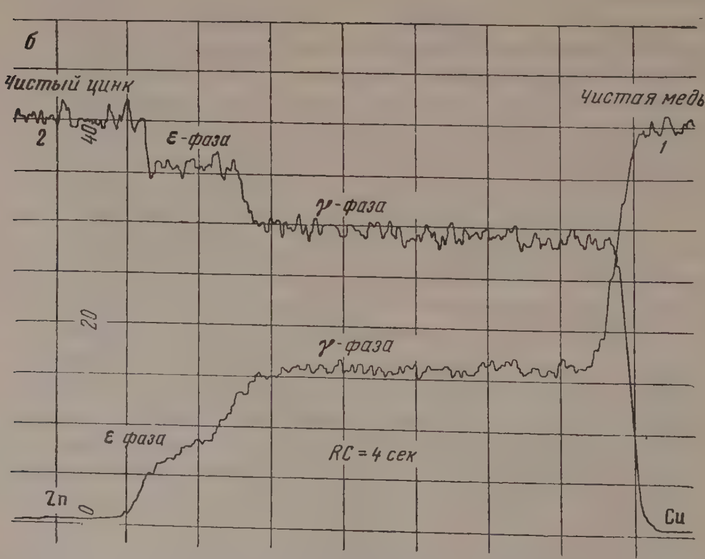


Рис. 6. *а* — Микроструктура диффузионного слоя системы медь — цинк, *б* — Концентрационные кривые: *1* — меди и *2* — цинка, $t = 320°$, $\tau = 3$ час 10 мин

Полученные результаты по вычислению коэффициентов диффузии хорошо согласуются с данными других авторов.

Наряду с исследованием концентрационных кривых был проведен анализ количественного состава в различных участках слоя каждой из фаз путем сопоставления с эталонами. Так, например, для γ-фазы было обнаружено изменение концентрации цинка при перемещении от границы с медью до границы с ε-фазой от 66 до 68 % (и меди — соответственно 34 ÷ 32%).

Благодаря высокой локальности анализа удалось исследовать тонкие диффузионные слои до 10 μ, где обнаружено, что кинетика роста фаз носит другой характер, чем для толстых слоев. Эти результаты, по-видимому, помогут подойти к изучению процессов, происходящих на границах зерен многокомпонентных гетерофазных сплавов.

Таким образом, опыт применения нового метода позволяет заключить, что если до последнего времени рентгеновская спектроскопия развивалась по линии теоретических работ, связанных с изучением по тонкой структуре спектров характера взаимодействия между атомами, и по линии прикладного применения для валового анализа химического состава, то новый метод анализа в микрообъемах открывает новые широкие перспективы применения рентгеновской спектроскопии в такой важной области исследований, как металловедение и физика металлов. Целый ряд очень важных вопросов, которые до настоящего времени не могли быть решены из-за отсутствия количественных методов исследования микросоставов, при помощи этого метода решаются быстро и надежно. К таким вопросам относятся: анализ фазового состава сложнолегированных сплавов, исследование степени гомогенизации сплава, изучение топографии распределения легирующих добавок в сплаве и их перераспределение в процессе старения, деформации, термической обработки, исследование диффузионных и других промежуточных слоев, в частности, границ зерен сплава и процессов в них. Высокая локальная чувствительность количественного анализа (до 10^{-13} г) позволит применить метод к определению малых содержаний элементов также в минералах, шлаках, рудах.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е. М. Савицкому, М. Х. Шоршову и В. А. Горохову за любезно представленные образцы для исследований.

Лаборатория физических методов исследования
Института металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Д. БОРИСОВ, В. В. НЕМОШКАЛЕНКО и А. М. ФЕФЕР

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СОСТОЯНИЯМ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Введение

Современная машиностроительная практика все настойчивее выдвигает перед металлургами задачу создания многочисленных сплавов с самыми различными, заранее заданными свойствами. Одной из основных тормозящих причин на этом пути является отсутствие до настоящего времени законченной физической теории металлов.

Существующая зональная теория, даже при использовании метода самосогласованного поля, в рамках одноэлектронной модели бессильна учесть взаимодействие электронов одного с другим. Создание законченной многоэлектронной теории металлов требует больших усилий физиков-теоретиков.

Знание распределения электронов по состояниям в металлах и сплавах и изменения этого распределения под влиянием различных факторов является одним из важнейших вопросов современной теории металлов.

Совершенно естественно, что теоретические расчеты Мотта, Джонса и Скиннера [1], связанные с распределением электронов по состояниям, сейчас же потребовали экспериментальной проверки и послужили основой для создания нового метода физического металловедения, удачно названного Скиннером [2] «спектроскопией твердого состояния».

Сущность этого метода заключается в следующем. Учитывая, что переход вещества в различные физические и физико-химические состояния сопровождается определенными изменениями состояний атомов в нем, приводящими к энергетическим изменениям состояний электронов атомов вещества, можно ожидать, что все эти процессы неизбежно должны отражаться на структуре рентгеновских спектральных линий.

Можно также ожидать, что изучение структуры, формы, ширины, интенсивности рентгеновских спектральных линий, положения их максимумов по длинам волн даст возможность совершенно однозначно связывать изменения в структуре рентгеновских спектральных линий с внутриатомными процессами, происходящими при «переходе» вещества из одного состояния в другое.

Развитие работ в этой области и направлено на создание нового метода физического металловедения, способного играть видную роль при решении практических задач «металлургии будущего».

С точки зрения современной теории твердого тела структура энергетического спектра электронов является ключом к пониманию основных его физических и физико-химических свойств.

Современные задачи спектроскопии твердого состояния связаны с изучением следующих вопросов: межатомной связи при образовании твердого тела, распределения электронов по состояниям, заполнения электронами зоны проводимости полупроводников при повышении их температуры, распределения электронов по уровням энергии в зоне проводимости металлов и сплавов, влияния температуры на это распределение, а также с целым рядом других специфических для металлов и сплавов факторов, связанных с изменением энергетического состояния их атомов (полиморфных превра-

ений, фазовых переходов, распада в твердом состоянии, влияния легиру-
щих примесей, степени упорядочения, перехода в ионные окисные соеди-
ния и т.п.).

Развитие работ в области спектроскопии твердого состояния за рубежом чато было Скиннером и Фарино, применившими для указанных целей нтгеновские спектрометры с диффракционными решетками, позволяю-ие ставить работы в мягкой и ультрамягкой областях рентгеновского ектра (50 ÷ 500 Å).

Систематические работы в области спектроскопии твердого состояния Советском Союзе в последнее время ведутся в Киеве, Москве, Одессе, стове-на-Дону, Свердловске и Харькове.

В нашей лаборатории эти работы ведутся с 1940 г. на спектрографах изогнутым кристаллом в средней области рентгеновского спектра.

Созданная экспериментальная база, связанная с построением и пуском эксплуатацию рентгеновских трубок для съемок эмиссионных спектров широком температурном интервале, рентгеновских светосильных спектро-афов с большой разрешающей способностью, позволяет нам, правда, ограниченной области спектра, ставить работы в области спектроскопии ердого состояния.

В докладе на V Всесоюзном совещании по применению рентгеновых чей к исследованию материалов мы подробно останавливались на общих дачах нового метода, ставящего своей задачей:

1) объяснить физические и физико-химические свойства твердых тел частности, металлов и сплавов) на базе энергетического спектра элект-нов;

2) установить законы, позволяющие сознательно создавать компози-и сплавов с заданными свойствами.

В этой работе были освещены пути подхода к решению поставленных дач, рассмотрены возможности, связанные с изучением структуры рент-новских эмиссионных K_{β_5}-полос элементов переходной группы железа; ссмотрены вопросы интенсивности, ширины и формы рентгеновских иссионных полос с точки зрения представлений современной физики.

Настоящая работа являлась непосредственным продолжением ранее оведенных и ставила своей целью изучить характерные изменения структуре энергетического спектра электронов хрома и железа, вызван-е влиянием концентрации компонентов сплавов Fe-Cr и переходом (по и состава) γ- в α-твердый раствор.

1. Объекты исследования

Объектами исследования служили: K_{β_5}-линии хрома и железа, обуслов-нные переходом электронов из полосы проводимости на K-уровень, K_{β_1}-линии тех же элементов, обусловленные переходом электронов 3p-слоя на K-уровень, в сочетании с длинноволновым $K_{\beta'}$-сателлитом.

Указанные спектральные линии были сняты при 1000° от чистых метал-в хрома и железа и от сплавов Fe-Cr, № 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8, содержащих ответственно: 4, 5,8, 8, 20, 30; 45, 50, и 75 весовых процентов хрома.

Спектральные линии K_{β}-группы хрома от сплавов № 1,2, 3 и 4 не сни-лись из-за слабой их интенсивности.

Исходными металлами служили хром и железо — электролитические, сокой степени чистоты.

Сплавы Fe-Cr были изготовлены отделом технологии Института метал-физики АН УССР в вакуумной высокочастотной печи.

Из указанных объектов изготовлялись специальные пластинки, ко-ые крепились потом на первичном антикатоде рентгеновской трубки.

2. Аппаратура и методика работы

Высоковольтным аппаратом служил четырехкенотронный аппарат, бранный по схеме Гретца. Питание аппарата осуществлялось от ферро-

резонансного стабилизатора, поддерживающего постоянство первичного напряжения с точностью до 0,5%.

Для всех съемок рентгеновских спектров чистых металлов и их сплавов применялась построенная нами [3] рентгеновская трубка для получения спектров флуоресценции от объектов, находящихся при высоких температурах. После замены электродов указанная трубка использовалась для получения рентгеновских спектров методом первичного возбуждения.

Откачка трубки производилась масляным форвакуумным насосом ртутным диффузионным и высоковакуумным паромасляным насосом ММ-40, включенными последовательно. Вакуум в системе был порядка $2 \div 3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и контролировался ионизационными манометрами HG-200 и ВИ-3.

Дифракционным аппаратом служил невакуумный рентгеновский светосильный спектрограф нашей конструкции [4] с радиусом R-изгиба кристалла 500 мм.

Для разложения рентгеновского излучения образца в спектр применялся кристалл кварца — грань призмы $(10\bar{1}0)$. В отличие от прежних работ, все спектры получались от качающегося в области 2° кристалла. Необходимость применения качающегося кристалла при изучении тонкой структуры рентгеновских полос, полученных методом первичного возбуждения, диктовалась трудностями вычитания фона (спектра торможения), имеющего, как известно, свою форму, и накладывающегося на интенсивность изучаемых рентгеновских полос. При выборе угла качания кристалла мы руководствовались правилами, приведенными в нашей работе [5].

Линейное отверстие кристалла определялось установкой ножа (диафрагмы) и не превышало в нашем случае 1,5 мм. Необходимость применения столь малого линейного отверстия кристалла была показана нами в специальной работе [6].

Режим для съемок рентгеновских спектров исследуемых образцов подбирался путем замера их температуры Pt—PtRh-термопарой, горячий спай которой приваривался непосредственно в центре фокусного пятна, зафиксированного ранее при неизменном положении нити накала трубки.

Такой способ определения температуры излучающей части образца, однако, не является совершенным, так как он не гарантирует постоянства температуры вдоль диаметра фокусного пятна. Только принудительный нагрев образца при вторичном методе возбуждения может обеспечить в узких пределах стабильность температуры фокусного пятна. В целях уменьшения температурного градиента вдоль диаметра фокусного пятна последний не превышал 1 мм и регулировался фокусирующим стаканчиком катода трубки. Регистрация температуры излучающих образцов производилась терморегистратором «Кент».

Нитью накала трубки служила вольфрамовая спираль, изготовленная из проволоки диаметром 0,25 мм. Срок службы спирали составлял примерно 500—700 час.

Исследуемый образец, представляющий собой металлическую пластинку толщиной в 3 мм, вырезанную в форме усеченной трапеции с наклонными краями, плотно забивался в соответствующее углубление, «ласточкин хвост» медной насадки антикатода.

Все спектры фиксировались на односторонней пленке «Агфа» и проявлялись в термостате при 18° в течение 5 мин каждый раз свежим метол гидрохиноновым проявителем постоянной концентрации.

При выборе экспозиции учитывалась необходимость получения фотографических плотностей изучаемых спектральных линий, лежащих на прямолинейном участке сенситометрической кривой данной пленки.

$$t_{\text{опт}} = \frac{\lg \dfrac{S_{\text{п}}}{S_{\text{ф}}}}{S_{\text{п}} - S_{\text{ф}}}\, t, \qquad (1$$

Выбор оптимального времени экспозиции производился по формуле [7], де $S_п$ и $S_ф$ — фотографические плотности пика линии и фона, полученые за время экспозиции t. При этом условии оптимальные значения отографических плотностей $S_ф$ — фона и $S_п$ — пика соответственно удут

$$S_ф = \frac{\lg|\chi + 1|}{\chi}, \quad (2)$$

$$S_п = \frac{\chi + 1}{\chi} \lg|\chi + 1|, \quad (3)$$

де χ — отношение интенсивности линии к интенсивности фона.

Можно показать, что наибольшая контрастность слабых спектральных иний получается при экспонировании фона до фотографической плотности ,2÷0,4.

Фотометрирование спектрограмм производилось на регистрирующем микрофотометре МФ-4 при увеличении 7×, растяжений 20× и щели 0,7×14 мм, рименялась методика фотометрирования, изложенная в работе [8]. корость перемещения фотографической пластинки составляла 60 мм в мичуту. Фотометрированию каждой дублированной спектрограммы предшествовало получение на одной фотопластинке сложной предварительно микроотограммы, состоящей из шести микрофотограмм различных по высоте частков K_{β_5}-полосы. Такой способ фотометрирования давал возможность идеть структуру всей линии по высоте и гарантировал экспериментатора т возможных случайностей.

3. Экспериментальные данные

При температуре 1000° были получены FeK_{β_5} и Fe$K_{\beta_1\beta'}$-линии етвертого порядка отражения от чистого железа и от сплавов Fe-Cr 4, 5,8, 8, 20, 30, 45, 50 и 75%-ным содержанием хрома и CrK_{β_5} и Cr$K_{\beta_1\beta'}$ -инии третьего порядка отражения от чистого хрома и сплавов Fe-Cr с 30, 45, 50 и 75%-ным содержанием хрома.

В табл. 1 приведены экспериментальные условия съемок дублированных спектрограмм.

Таблица 1

Объект исследования	Символ линии	Режим съемки		
		kV	mA	mA час
Железо	IV FeKβ', β_1, β_5	35	6,4	60
Сплав № 1 (4% Cr)	IV FeKβ', β_1, β_5	35	5,0	60
Сплав № 2 (5,8% Cr)	IV FeKβ', β_1 β_5	35	7,4	60
Сплав № 3 (8% Cr)	IV FeKβ', β_1 β_5	35	4,6	60
Сплав № 4 (20% Cr)	IV FeKβ' β_1, β_5	35	4,5	80
Сплав № 5 (30% Cr)	IV FeKβ', β_1 β_5	35	4,5	90
	III CrKβ' β_1 β_5			100
Сплав № 6 (45% Cr)	IV FeKβ', β_1 β_5	35	4,4	115
	III CrKβ' β_1 β_5			115
Сплав № 7 (50% Cr)	IV FeKβ', β_1, β_5	35	4,5	120
	III CrKβ', β_1, β_5			100
Сплав № 8 (75% Cr)	IV FeKβ', β_1, β_5	35	5,0	150
	III CrKβ', β_1, β_5			80
Хром	III CrKβ', β_1, β_5	35	6,0	50

4. Данные расчетов спектрограмм

При вычислении длин волн спектральных линий мы пользовались формулой

$$\lambda_X = \frac{2d_n}{n} \sin\varphi_X = \frac{2d_n}{n} \sin\left[|l_0 \mp \Delta l| \frac{90}{\pi r}\right], \quad (4)$$

где d_n — постоянная решетки кристалла с учетом n-порядка отражения, l — вычисленное расстояние от центра кристалла до стандартной спектральной линии; Δl — измеренное расстояние от искомой до стандартной линии в миллиметрах, $\frac{90}{\pi r}$ — постоянная.

Определение величины постоянной производилось по формуле:

$$l_1 - l_2 = \frac{\pi r}{90} |\varphi_1 - \varphi_2|, \tag{5}$$

где $l_1 - l_2$ — измеренное расстояние в миллиметрах между известными стандартными спектральными линиями, зафиксированными на фотопленке, φ_1, φ_2 — вычисленные углы Вульфа — Брэгга для тех же линий.

На основании измерений путем фотометрирования спектрограмм расстояние Δl — между III Cr K_{α_1}-($\lambda = 22850$, XE) и IV Fe K_{β_1}-($\lambda = 1752{,}99$ XE) линиями — в нашем случае оказалось равным 16,01 мм.

Подставив это значение в уравнение (5) и соответствующие вычисленные данные для углов Вульфа — Брэгга III Cr K_{α_1} и IV Fe K_{β_1}-линий, находим

$$\frac{90}{\pi r} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta l} = \frac{55{,}66188 - 53{,}82805}{16{,}01} = \frac{1{,}83383}{16{,}01} = 0{,}11456 \text{ град мм}^{-1}.$$

Постоянство этого значения на протяжении всей работы контролировалось через определенные промежутки времени.

В качестве стандартных спектральных линий, для расчета спектрограмм с линиями хрома и железа, соответственно были взяты IV Cu K_{α_1} и III Cr K_{α_1}.

Для расчета l_0 — расстояний K_{α_1}-линий хрома и меди от центра кристалла — были взяты табличные данные [9] их длин волн:

$$\lambda_{\mathrm{Cr}\,K_{\alpha_1}} = 2285{,}00 \text{ XE},$$

$$\lambda_{\mathrm{Cu}\,K_{\alpha_1}} = 1537{,}40 \text{ XE}.$$

Расчет l_0 производился по формуле

$$l_0 = \frac{\pi r}{90} \varphi_0, \tag{6}$$

где φ_0 находилось из соотношения

$$\sin \varphi_0 = \frac{\lambda_{0n}}{2d_n}. \tag{7}$$

В нашем случае l_0 — расстояния от центра кристалла до K_{α_1}-линий хрома и меди — соответственно были 469,864 и 405,026 мм.

Дальнейшие расчеты положения максимумов $K_{\alpha_1}K_{\beta_5}$-линий хрома и железа производились по формуле (4).

Расчеты других величин, связанных с найденной длиной волны, производились по формулам

$$\lg \nu / R = 5{,}9596486 - \lg \lambda, \tag{8}$$

$$\lg V = 7{,}0914911 - \lg \lambda, \tag{9}$$

где λ измеряется в XE.

В табл. 2 приведены данные дисперсии в области K_{β_5}-линий хрома и железа, вычисленные по формулам

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta l} = \frac{2d_n}{nR} \cos\varphi \, \frac{\text{XE}}{\text{мм}} \tag{10}$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta l} = \frac{\operatorname{ctg}\varphi \, | n\lambda |}{8{,}09\, R\lambda} 10^8 \, \frac{\text{eV}}{\text{мм}} \tag{11}$$

$$\frac{\Delta\nu / R}{\Delta l} = \frac{\operatorname{ctg}\varphi \, | n\lambda |}{R\lambda} 9{,}1245 \cdot 10^5 \, \frac{\nu / R}{\text{мм}} \tag{12}$$

Таблица 2

Линии	$\Delta\lambda/\Delta l$ в XE/мм	$\Delta V/\Delta l$ в eV/мм	$\frac{\Delta\nu}{R}/\Delta l$ в $\frac{\nu}{R}$/мм
IIICrK_{β_5}	4,144	11,195	0,826
IVFeK_{β_5}	2,430	9,917	0,732

В табл. 3 приведены сводные расчетные данные для длин волн K_{β_1} и β_5-линий и коротковолнового края хрома и железа, составленные по анным промеров соответствующих спектрограмм. Из данных таблицы 3 едует, что только у Cr K_{β_5}-линии наблюдается значительное смещение аксимумов в сторону длинных волн по мере увеличения концентрации елеза в сплавах системы Fe — Cr. Положения максимумов других линий всех случаях в пределах ошибок измерений остаются постоянными.

Таблица 3

ъект исследования	Символ линии	Источник данных	λ XE	λ eV	λ ν/R	Коротко-волновый край
елезо	FeK_{β_1}	Табличн.	1752,99	—	519,84	—
	FeK_{β_5}		1740,54	—	523,56	1739,83
елезо и сплавы Fe-Cr № 1, 2, 3, , 5, 6, 7, 8	FeK_{β_1}	Экспер.	1752,99	7042,25	519,84	—
	FeK_{β_5}		1740,43	7093,06	523,59	1739,97
ом	CrK_{β_1}	Табличн.	2080,60	—	437,98	—
	CrK_{β_5}		2066,53	—	440,97	2065,95
ом и сплавы Fe-Cr № 5, 6, 7,8	CrK_{β_1}	Экспер.	2080,48	5933,73	438,01	—
ом	CrK_{β_5}	Экспер.	2066,53	5973,77	440,97	2065,92
лав № 8	CrK_{β_5}	Экспер.	2066,64	5973,46	440,94	2065,89
лав № 7	CrK_{β_5}	Экспер.	2066,69	5973,32	440,93	2065,84
лав № 6	CrK_{β_5}	Экспер.	2066,88	5972,77	440,89	2065,88
лав № 5	CrK_{β_5}	Экспер.	2067,16	5971,96	440,83	2066,11

5. Данные фотометрической обработки спектрограмм

На рис. 1—4 приведены некоторые микрофотограммы дублированных ектрограмм K_{β_5}-линий хрома и железа, полученных при 1000° от чистых таллов и сплавов Fe-Cr.

Из рассмотрения микрофотограмм следует, что только у Cr K_{β_5}-полосы ротковолновая ветвь ее свободна от наложения $K_{\beta'''}$-сателлита и может ть рассмотрена в чистом виде. У железа $K_{\beta'''}$-сателлит явно уже накла- вается на коротковолновую ветвь K_{β_5}-полосы и имеет простую форму. иведенные микрофотограммы говорят о том, что при изучении формы ширины Fe K_{β_5}-линии совершенно необходимо разлагать ее на состав- е части.

6. Данные обработки микрофотограмм

Метод обработки микрофотограмм заключался в следующем. С целью учета интенсивности коротковолновой ветви $K_{\beta_1, \beta'}$-линии, накладывающейся на интенсивность K_{β_5}-полосы, касательно двум ветвям ее, проводилась прямая линия. Через точку с минимальной плотностью фона проводилась прямая, параллельная темновой линии, зафиксированной на микрофотограмме. Эта линия принималась за линию вуали. Вся микрофотограмма через каждые 1,5 мм делилась вертикальными линиями на равные участки, что при растяжении $\times 20$ составляло 0,075 мм по пленке. Для каждой точки пересечения вертикальных прямых с контуром полосы вычислялись фотографические плотности контура без фона — $S_{\text{к}'}$ по формуле:

$$S_{\text{к}'} = S_{\text{к}} - S_{\text{ф}} = \lg \frac{i_{\text{ф}}}{i_{\text{к}}}, \tag{13}$$

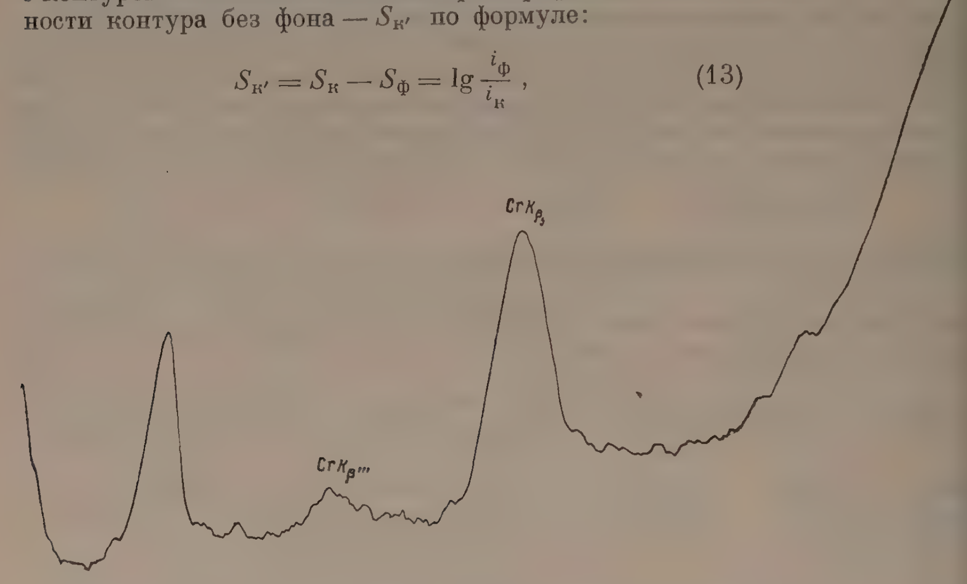


Рис. 1. Микрофотограмма CrK_{β_5}- линии от Cr при $t = 1000°$

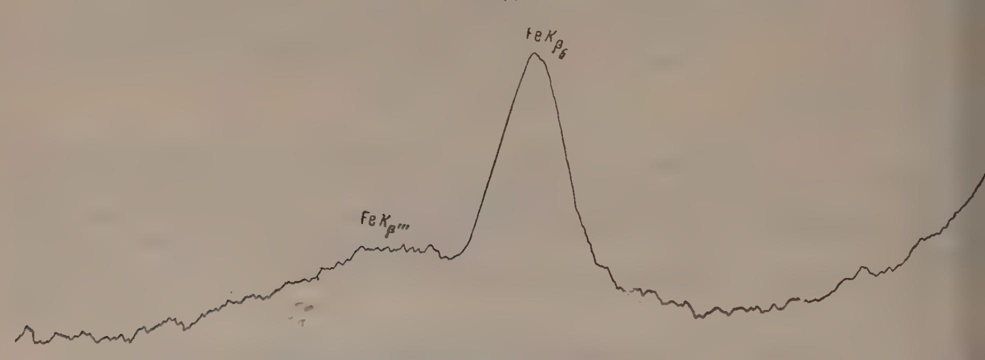


Рис. 2. Микрофотограмма FeK_{β_5}-линии от Fe при $t = 1000°$

где $i_{\text{ф}}$ и $i_{\text{к}}$ — расстояния от темновой линии до соответствующих точек фона и контура полосы, промеренные по микрофотограмме. Для найденных значений $S_{\text{к}'}$ вычислялись значения $i_{\text{к}'}$ — расстояний от темновой линии до соответствующих точек контура K_{β_5}-полосы, приведенных к общей вуали, по формуле

$$\lg i_{\text{к}'} = \lg i_{\text{в}} - S_{\text{к}'}, \tag{14}$$

где $i_{\text{в}}$ — расстояние от темновой линии до линии вуали. По найденным значениям $i_{\text{к}'}$ строился контур K_{β_5}-полосы, без фона, приведенный к общей вуали.

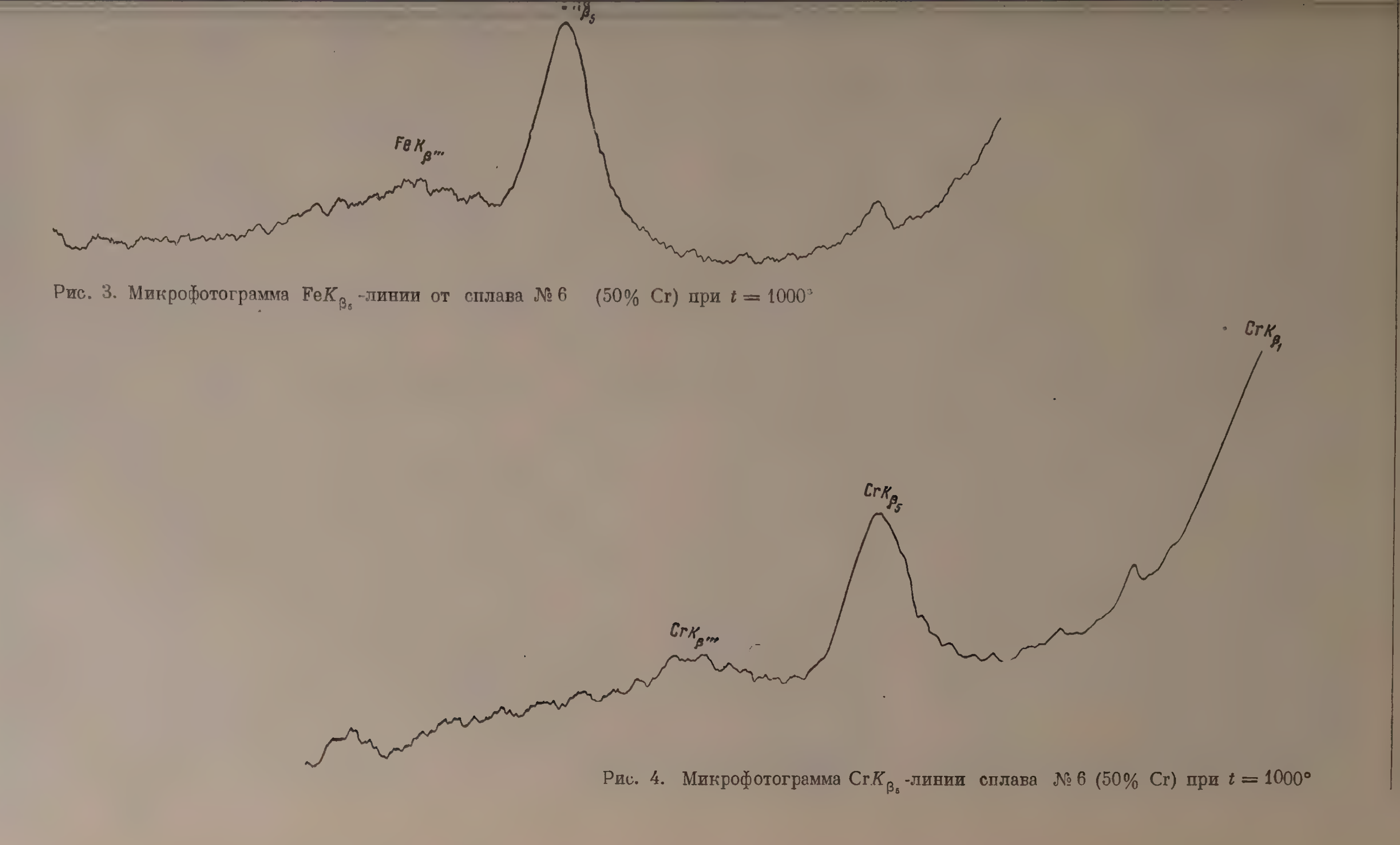


Рис. 3. Микрофотограмма FeK_{β_5}-линии от сплава № 6 (50% Cr) при $t = 1000°$

Рис. 4. Микрофотограмма CrK_{β_5}-линии сплава № 6 (50% Cr) при $t = 1000°$

Разложение сложного контура Fe K_{β_5}-полосы на составные част[и] производилось методом последовательного вычитания в каждой точк[е] контура K_{β_5}-полосы фотографических плотностей $K_{\beta'''}$-сателлита. Учитыва[я] полную симметрию разрешенного Cr $K_{\beta'''}$-сателлита, предполагалось, чт[о] эта форма сохраняется и у Fe $K_{\beta'''}$-сателлита.

Ширина K_{β_5}-полосы определялась как сумма двух слагаемых $T = T_1 + T_2$, где T_1 — ширина коротковолновой ветви, измеренной н[а] половине максимальной интенсивности (т. е. от точки перегиба коротко[-] волновой ветви, соответствующей энергии Ферми, до максимума полосы) T_2 рассчитывалась по формуле [10]:

$$T_2 = \frac{\gamma_{2n}}{1 - \frac{1}{n^{2/3}}}, \quad (15)$$

где γ_{2n} — ширина длинноволновой ветви K_{β_5}-полосы, измеренная в раз[-] личных сечениях ее контура, при

$$n = \frac{I_{max}}{I_n} = \frac{S_{max}}{S_n}.$$

В полученное значение ширины K_{β_5}-полосы вводилась поправка н[а] расширение полосы, вызванное конечной шириной K-уровня и косы[м] падением лучей на пленку. Исправленное значение ширины K_{β_5}-полос[ы] принималось за $T_{max} = |E_{max} - E_0|$ — кинетическую энергию электроно[в] в полосе проводимости.

В табл. 4 приведен расчет одной из микрофотограмм, из которог[о] видно, что уравнение (15) достаточно хорошо описывает ход длинновол[-] новой ветви K_{β_5}-полосы.

Таблица 4

n	$1 - \frac{1}{n^{2/3}}$	S_n	$\lg i_n$	i_n	$\gamma_2 \times 20$, мм	γ_2, мм	γ_2, eV	T_2, eV
1,00	0,00000	0,16080	1,88138	76,1	0,000	0,000	0,000	—
1,50	0,23686	0,10720	1,93498	86,1	5,5	0,275	3,076	12,986
2,00	0,37004	0,08040	1,96178	91,6	7,0	0,350	3,915	10,579
2,50	0,45712	0,06432	1,97786	95,0	8,1	0,405	4,530	9,909
3,00	0,51926	0,05360	1,98858	97,4	9,2	0,460	5,145	9,908
3,50	0,56620	0,04594	1,99624	99,2	9,9	0,495	5,537	9,779
4,00	0,60315	0,04020	2,00198	100,5	10,6	0,530	5,928	9,828
4,50	0,63312	0,03573	2,00645	101,5	11,1	0,555	6,208	9,805
5,00	0,65801	0,03216	2,01002	102,3	11,6	0,580	6,487	9,858
7,00	0,72672	0,02297	2,01921	104,5	12,6	0,645	7,214	9,926

Примечание:
$T_{2ср} = 9{,}859$ eV для $n = 2{,}5,\ 3{,}0,\ 3{,}5,\ 4{,}0,\ 4{,}5,\ 5{,}0,\ 7{,}0$;
$T_1 = 2{,}908$ eV для $\gamma_1 \times 20 = 5{,}2$.

В табл. 5 приведены сводные расчетные данные для T_{max} — кинети[-] ческой энергии электронов и для n — числа «внешних» электронов на атом в полосе проводимости.

Расчет n производился по формуле (7):

$$n = 0{,}00453\, V_a T_{max}^{3/2}, \quad (16)$$

где V_a — атомный объем, выраженный в Å³.

Корреляция значения постоянных решеток Cr, Feγ и сплавов Fe-Cr для температуры 1000° производилась с учетом коэффициентов линейного расширения, полученных из дилатометрических кривых.

Таблица 5

Объект исследования	Состав, %		T_{max}, eV		V_a, Å³	n	
	Fe	Cr	Fe K_{β_5}	Cr K_{β_5}		Fe	Cr
Fe_{γ}	100	0	10,70	—	12,250	1,94	—
Сплав № 1	96	4	9,93	—	12,241	1,71	—
Сплав № 2	94,2	5,8	9,85	—	12,239	1,73	—
Сплав № 3	92	8	10,59	—	12,236	1,91	—
Сплав № 4	80	20	10,19	—	11,932	1,76	—
Сплав № 5	70	30	9,72	11,04	11,904	1,63	1,98
Сплав № 6	55	45	9,17	11,08	11,857	1,49	1,98
Сплав № 7	50	50	9,08	10,67	11,857	1,47	1,87
Сплав № 8	25	75	10,43	9,56	—	—	—
Cr	0	100	—	8,49	12,470	—	1,40

На рис. 5 и 6 приведены графики зависимости T_{max} и числа n «внешних» электронов на атом в полосе проводимости от концентрации компонентов сплавов.

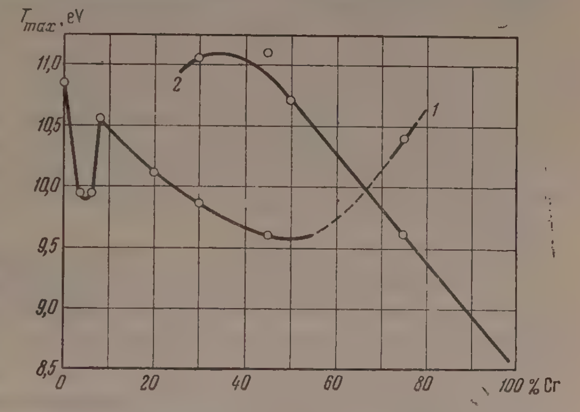


Рис. 5. Зависимость T_{max} от концентрации Cr в сплаве для: 1 — Fe и 2 — Cr

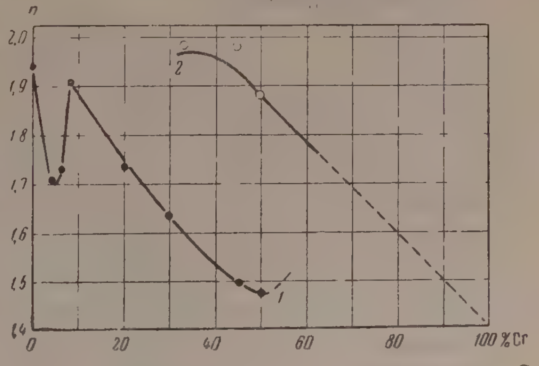


Рис. 6. Зависимость n от концентрации Cr в сплаве для 1 — Fe и 2 — Cr

Из этих рисунков видно, что ширина K_{β_5}-полосы хрома и железа достигает максимального значения для хрома и минимального для железа в средней области концентраций компонентов сплавов Fe-Cr; ширина K_{β_5}-полосы и число n для всех областей концентраций компонентов железо-хромистых сплавов (по-видимому, кроме двух), остаются разными для хрома и железа; переход по оси состава γ в α-твердый раствор для железа характеризуется резким изменением хода кривой зависимости T_{max} от концентрации компонентов сплавов Fe-Cr.

Показанное различие энергетического состояния атомов хрома и железа в исследованной области концентраций компонентов железо-хромистых сплавов открывает новые пути для исследования металлов и сплавов.

Детальное исследование тонкой структуры энергетического спектра электронов металлов и сплавов и характерных изменений в нем, вызванных влиянием различных факторов на энергетическое состояние атомов указанных объектов, становится неотложной задачей сегодняшнего дня.

Выводы

1. На светосильном спектрографе с радиусом изгиба кристалла 500 мм и трубке для съемок рентгеновских спектров от образцов, находящихся

при высоких температурах, методом первичного возбуждения, при температуре 1000° в условиях качающегося кристалла, получены эмиссионные линии K_{β}-группы от чистых хрома и железа и от сплавов Fe-Cr с 4, 5,8, 8, 20, 30, 45, 50 и 75%-ным содержанием хрома.

2. Переход хрома и железа в сплав Fe-Cr в изученной области концентраций компонентов сплавов, а также переход по оси состава γ в α-твердый раствор в пределах ошибок измерений не сказываются на положении максимумов FeK_{β_1}-, FeK_{β_5}- и CrK_{β_1}-линий.

3. Положение максимума CrK_{β_5}-полосы по мере увеличения концентрации железа в сплавах Fe-Cr смещается в сторону длинных волн.

Положение коротковолнового края CrK_{β_5}-полосы по мере увеличения концентрации железа смещается в сторону коротких волн, достигая минимального значения в средней области концентраций компонентов железохромистых сплавов.

4. Ширина полосы проводимости и число n «внешних» электронов на атом — для всех концентраций компонентов сплавов, кроме, по-видимому, двух, остаются разными для хрома и железа; достигают минимального значения для железа и максимального для хрома в средней области концентраций компонентов железо-хромистых сплавов.

5. Изменения ширины K_{β_5}-полосы хрома и железа и положения коротковолнового края полосы хрома говорят о сложном изменении электронной структуры атомов хрома и железа в сплавах Fe-Cr по мере изменения концентрации компонентов железо-хромистых сплавов.

6. Переход по оси состава γ в α-твердый раствор для железа характеризуется резким изменением хода кривой зависимости T_{max} — кинетической энергии электронов в полосе проводимости — от концентрации компонентов сплавов Fe-Cr.

7. Показанные различия энергетического состояния атомов хрома и железа в исследованной области концентрации компонентов железохромистых сплавов, полученные при температуре сплавов 1000°, требуют дальнейшего детального изучения тонкой структуры рентгеновских полос и установления характера влияния на эту структуру отдельных факторов; открывают новые пути для установления связи между физическими свойствами металлов и сплавов и структурой их энергетического спектра.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Mott N. F., Jones H., Skinner H. W. B., Phys. Rev., 45, 370 (1934).
2. Skinner H. W. B., Phil. Trans. Roy. Soc. A., 239, 801, 95 (1940).
3. Борисов Н. Д., Фогель Я. М., ЖТФ, 16, вып. 12, 1471 (1946).
4. Борисов Н. Д., Фогель Я. М., ЖТФ, 7, вып. 2, 164 (1937).
5. Борисов Н. Д., ЖЭТФ, 6, вып. 5, 433 (1936).
6. Борисов Н. Д., Труды Института черной металлургии АН УССР, 6, (1953).
7. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей. —М., 1953.
8. Борисов Н. Д., Сб «Вопросы физики металлов и металловедения», 8 (1957).
9. Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М., Справочные таблицы рентгеновской спектроскопии. —Изд. АН СССР, М., 1953.
10. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.—Изд. АН СССР, М. —Л., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

… XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. А. РУМЯНЦЕВ и М. И. КОРСУНСКИЙ

ЛИНИИ L_{β_6} и L_{γ_5} В СПЕКТРАХ Cu и Zn

В настоящем сообщении излагаются первые результаты исследований, роведенных нами в L-серии рентгеновских спектров Cu и Zn.

В свободных атомах меди и цинка полоса $3d$ заполнена, и $4s$-электроны вляются валентными. Однако в твердом состоянии этих элементов ереходы на уровень $4s$ не обнаружены. В K-серии переход на этот ровень вообще невозможен, а в L-серии — до сих пор не наблюдался.

Поскольку у Cu существует в K-серии линия K_{β_2}, соответствующая ереходу $K - N_{II,\,III}$, то не вполне ясно, имеются ли электроны на $_I$-уровне Cu в твердом состоянии.

Цель нашей работы — выяснить, существуют ли переходы $L_{II,\,III} - N_I$ Cu и Zn в твердом состоянии. При этом следует иметь в виду, что ля германия, как явствует из статьи [1], такие переходы обнаружены, ричем линии, соответствующие этим переходам, весьма интенсивны.

Линия L_{β_6} соответствует переходу $L_{III} - N_I$, линия L_{γ_5} — переходу $_{II} - N_1$.

Линии L_{β_6} и L_{γ_5} германия расположены в спектре довольно близко линиям $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1}, соответственно. Поэтому можно было ожидать, о эти линии в спектре Cu и Zn также окажутся близкими к $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1}. сходя из этих соображений, мы исследовали L-спектр Cu и Zn в области лизи линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} этих элементов.

Спектры L-серии Cu и Zn ранее исследовались в целом ряде работ :—6]; линии L_{β_6} и L_{γ_5} не были в них обнаружены. Форма линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и $_{\beta_1}$ Cu и Zn весьма различна у разных авторов. Расхождение общего вида іектров могло быть следствием того факта, что эти авторы работали при азличных условиях возбуждения спектров, т. е. эти различия могли быть условлены образованием соединений (в частности, окислов) на поверхно- и исследуемых образцов.

Исходя из этого, решено было изучить зависимость вида спектров Cu Zn от условий возбуждения. Условия возбуждения отличались в основ- м степенью нагрева анода и длительностью его работы.

Изучение спектров производилось на вакуумном светосильном рентге- вском спектрографе с изогнутым кристаллом слюды и фотографической гистрацией (см. [1]).

Для исследования спектра Cu был изготовлен анод из электролитической еди. Цинк применялся в виде пластинок толщиной 2 мм, укрепленных медном аноде, а также в виде тонкого слоя, напыленного на поверхность юда.

Напряжение на трубке было 5—7 kV, ток через трубку 10—15 mA; емя экспозиции 2—6 час. Температура анода контролировалась посред- вом термопары медь — константан. Вакуум составлял $1{,}2$—$1{,}5 \cdot 10^{-5}$ мм . ст. Полученные снимки фотометрировались на регистрирующем микро- тометре МФ-4.

Как показали наши измерения, вид линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} Cu оказался зави- щим от условий возбуждения. При некоторых условиях линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и оказываются двойными, причем вторая линия сильно меняет свою интен- вность в зависимости от условий получения спектра.

На рис. 1 приведена микрофотограмма снимка L-серии Cu, полученно[й] при достаточно низкой температуре на аноде (порядка 100°). На [н]е хорошо заметно раздвоение линии $L_{\alpha_{1,2}}$. Мы считаем, что вторая лини[я] (более коротковолновая) является диаграммной линией L_{β_6}, т. е. обусло[в]лена переходом $L_{III} - N_I$. Аналогично, линия L_{β_1} на снимке такж[е] раздваивается; коротковолновая компонента линии L_{β_1} отождествлен[а] с L_{γ_5}.

Уменьшение интенсивности линий L_{β_6} и L_{γ_5} (по отношению к инте[н]сивности линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1}, соответственно) по мере окисления поверхност[и] исследуемого образца (рис. 2 и 3) объясняется переходом к атом[у] кислорода валентного $4s$-электрона.

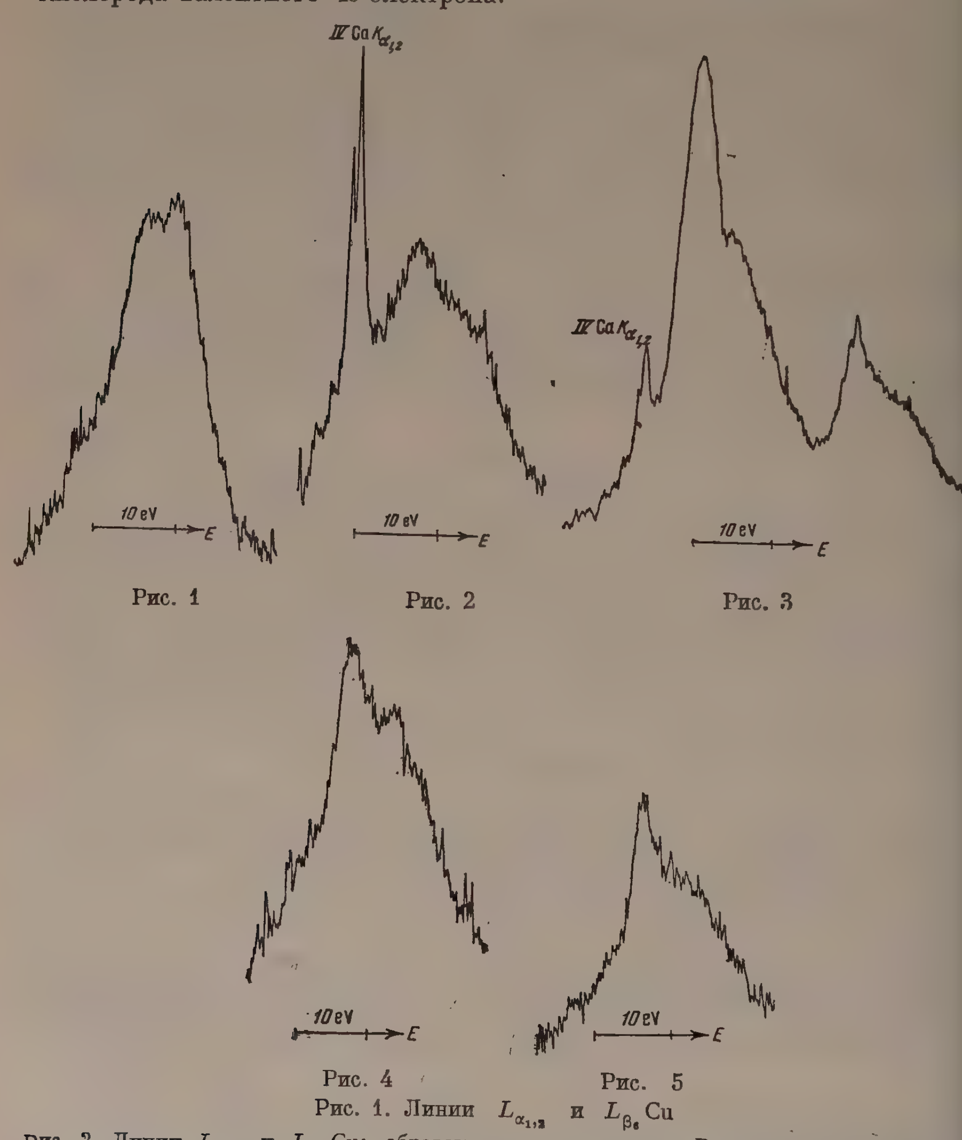


Рис. 1 Рис. 2 Рис. 3

Рис. 4 Рис. 5

Рис. 1. Линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_6} Cu

Рис. 2. Линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_6} Cu; образец частично окислен. Высокая интенсивность р[е]перной линии IV Ca $K_{\alpha_{1,2}}$ обусловлена большим количеством соли кальция, нанесе[н]ной на анод

Рис. 3. Линии $L_{\beta_{1,2}}$, L_{β_6}, L_{β_1}, L_{γ_5} Cu; образец в значительной мере окислен с п[о]верхности

Рис. 4. Линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_6} Zn

Рис. 5. Линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_6} Zn; образец частично окислен

Энергетический интервал $M_{IV, V} - N_I$, полученный из сравнения положения в спектре линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_6}, составляет примерно 4,5 eV, что совпадает с ожидаемым значением.

Для Zn были получены совершенно аналогичные результаты (рис. 4 и 5). В этом случае наиболее яркие линии L_{β_6} и L_{γ_5} получены в условиях наилучшего охлаждения поверхности исследуемого вещества (слой цинка напылен на поверхность медного анода). Энергетический интервал $M_{IV, V} - N_I$ в случае Zn составляет примерно 5,5 eV.

Выводы

1. Вид L-спектра Cu и Zn очень сильно зависит от условий возбуждения спектра. В связи с этим все данные по L-серии элементов средних атомных номеров (примерно от 26 Fe до 35 Br) требуют проверки.

2. В спектрах Cu и Zn обнаружены линии L_{β_6} и L_{γ_5}, соответствующие переходам с уровня N_I на уровни L_{III} и L_{II}, соответственно.

Харьковский политехнический
институт

Цитированная литература

1. Боровикова Г. П., Корсунский М. И., см. настоящий номер журнала, стр. 1438.
2. Farineau J., Nature, 140, 508 (1937)
3. Farineau J., Ann. de Phys., (11), 10, 20 (1938).
4. Gwinner E., ZS. f. Phys., 108, 523 (1938).
5. Cauchois Y., Acta crystallogr., 5, 348 (1952).
6. Cauchois Y., Phil. mag., 44, 173 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. П. БОРОВИКОВА и М. И. КОРСУНСКИЙ

РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР *L*-СЕРИИ ГЕРМАНИЯ

Известно, что переход вещества в различные физические и химические состояния сопровождается определенными изменениями состояния атомов в нем. Энергетические изменения состояния электронов в атоме вещества должны отражаться на структуре рентгеновских спектральных линий. Ясно, что для спектроскопии твердого тела наибольший интерес представляют спектральные линии, соответствующие переходам валентных электронов, энергетические состояния которых подвержены наиболее сильным изменениям при переходе атомов вещества из одного состояния в другое. Ввиду того, что энергетическая дисперсия возрастает по мере увеличения длины волны, для элементов средних атомных номеров (Mn^{25}—Mo^{42}) оказывается наиболее пригодным исследование L-серии.

Длины волн линий L-серии этих элементов лежат в области 5—18 Å. Эта область может быть изучена при помощи кристалла слюды, обладающего большой светосилой и разрешающей способностью.

Надо отметить, что изучение L-серии элементов Mn^{25} — Mo^{42} является крайне необходимым. L-серия содержит три подуровня ($2s$- и $2p$-состояния), поэтому изучение переходов электронов, дающих L-серию, может дать более подробные сведения о структуре уровней. В частности, могут быть обнаружены переходы $L_{II} \to N_I$, $L_{III} \to N_I$ и $L_I \to N_{II-III}$, в которых участвуют валентные электроны (переходы валентных электронов для группы элементов Mn^{25} — Ge^{32} на K-уровень являются запрещенными). К сожалению, L-серия группы элементов Mn^{25} — Br^{45} изучена недостаточно полно.

Из таблицы длин волн линий L-серии элементов от иттрия до меди, взятой из монографии Блохина [1], видно, что в спектрах меди, цинка, галлия, мышьяка, германия, селена отсутствуют линии L_{β_6} и L_{γ_5}, соответствующие переходам $L_{III} \to N_I$ и $L_{II} \to N_I$. В спектрах этих элементов отсутствует также линия $L_{\gamma_{2,3}}$, соответствующая переходу $L_I \to N_{II-III}$. В спектрах галлия, германия и селена не найдены линии L_{β_3} и L_{β_4}, что представляется удивительным, так как у соседних элементов эти линии имеются. Наиболее удивительным является отсутствие переходов электронов с N_I на L_{II-III} (γ_5 и β_6).

Для исследования был выбран германий, так как у свободного атома германия уровень N_1 должен быть полностью заполненным. Целью настоящей работы и явилось исследование L-серии рентгеновского спектра германия.

1. Аппаратура и метод исследования

Рентгеновский спектр L-серии германия получался при помощи трубки типа Красникова [2] для флуоресцентного анализа. Однако мы не можем утверждать, что спектр является чисто флуоресцентным, так как на вторичный анод все же попадало незначительное количество электронов. Прямой ток составлял 1/20 часть от общего тока через трубку и был равен 0,5 mA. Такой малый ток при широком фокусе и при интенсивном охлаждении проточной водой не мог значительно разогреть вторичный анод, на котором

мещалось исследуемое вещество. Температура исследуемого вещества змерялась термопарой, спай которой находился в непосредственном прикосновении с анодом. В наших опытах температура германия не превышала 50—60°.

Первичный анод трубки покрывался алюминиевой пластинкой. сновным возбуждающим излучением было излучение AlK_{α_1}, K_{α_2}, линии длиной волны 8321, 37 и 8323, 82 X. Вследствие расположения вторично анода вблизи кристалла внутри фокусного круга все фокусное пятно оинимало участие в образовании спектра. Трубка работала при 3,5 — kV и 10 mA. Разложение рентгеновского излучения в спектр произволось при помощи высоковакуумного светосильного спектрографа с изонутым кристаллом слюды. Размеры кристалла — 10 × 40 мм, радиус изгиа равен 990 мм. Вакуум спектрографа был общим с вакуумом рентгеновкой трубки и составлял 5—6·10^{-6} мм рт. ст. Фотографирование спектра роизводилось на фотопленке Agfa Isopan F. Пленка предохранялась от асвечивания алюминиевой фольгой толщиной около 2 μ. Спектры фотоетрировались на регистрирующем микрофотометре МФ-4.

2. Результаты измерений

А. Линии L_{β_3} и L_{β_4} в спектре германия

Возможное значение длины волны L_{β_3} германия было определено путем нтерполяции, т. е. построения зависимости $\lambda = f(Z)$, и оно оказалось авным 9570 X. Для исследования чистый монокристаллический германий омещался на место вторичного анода рентгеновской трубки.

При фотографировании рентгеновского спектра с целью обнаружения лиий $L_{(\beta_3,\beta_4)}$ спектрограф фокусировался на линию в 9570 X. На всех снимках той области спектра, получаемых при различных условиях возбуждения (напряжение 3,5—5 kV, ток 10—16 mA, ремя экспозиции 9—12 час). бнаруживались две линии, асположенные близко друг другу (см. рис. 1). Были изерены длины волн обнаруженных линий; они оказались авными 9561 X и 9620 X. асчет длин волн производился по микрофотограммам. инейная дисперсия в рассматриваемой области углов тражения была равна 5,4 X мм$^{-1}$. Линиями сравения служили K_{α_1} и K_{β_1} кальия в третьем порядке. Кальций был взят в виде соединеия $CaCO_3$. При расчете лин волн вводилась поправа на отклонение от закона

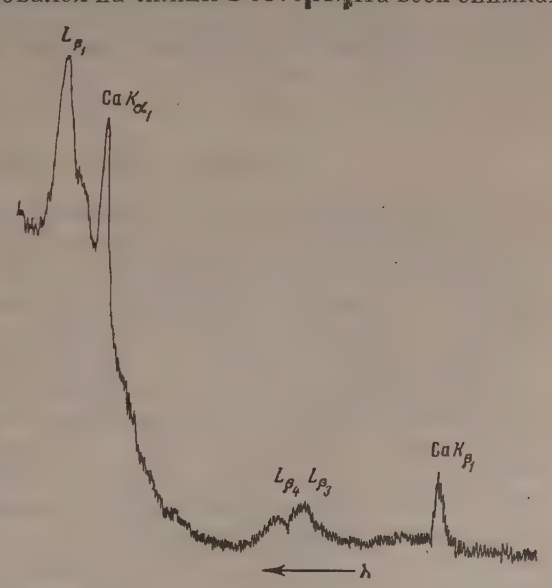


Рис. 1. Исследуемая область *L*-спектра германия

Вульфа— Брэгга. Температурная поправка была меньше 0,1 X, а потому во нимание не принималась. Ошибка при определении длины волны была ∼2 X. Сопоставление измеренных значений длин волн со значениями изестных длин волн для всех элементов (во всех возможных порядках) покаало, что обнаруженные линии принадлежат германию. Это подтверждается тем обстоятельством, что исследуемые образцы монокристаллического ермания обладали высокой степенью чистоты.

Из микрофотограммы (рис. 1) видно, что коротковолновая линия интенсивнее, чем длинноволновая. Из литературных данных известно, что в дублете $L_{\beta_3}L_{\beta_4}$ коротковолновая линия L_{β_3}, соответствующая переходу $L_{\mathrm{I}} \to M_{\mathrm{III}}$, является наиболее интенсивной, — ее интенсивность приблизительно в 1,5 раза больше интенсивности длинноволновой линии L_{β_4}, соответствующей переходу $L_{\mathrm{I}} \to M_{\mathrm{II}}$. Значение длины волны коротковолновой линии наиболее близко к значению длины волны L_{β_3}, определенному интерполяцией. На основании этого наиболее интенсивная линия с длиной волны в 9561 X нами была принята за линию L_{β_3} германия, линия же с длиной волны в 9620 X принята за L_{β_4}.

Следует отметить, что при такой трактовке обнаруженных линий дублетное расстояние у германия оказывается несколько завышенным. У элементов, расположенных выше германия, начиная с 37 Rb, различие в длинах волн линий, составляющих дублет $L_{\beta_3}L_{\beta_4}$, равно 35 X. Найденное нами значение составляет 59 X. Однако надо иметь в виду, что германий находится недалеко от группы элементов, у которых завершалась застройка M-оболочки, а потому у этой группы элементов расстояние между уровнями M_{II} и M_{III} может оказаться несколько большим обычного значения, присущего более тяжелым элементам.

Соотношение интенсивности L_{β_1} и $L_{\beta_3}L_{\beta_4}$ установить трудно, так как имелась значительная разница в плотностях почернения сравниваемых линий. При плотности $L_{\beta_3}L_{\beta_4}$, достаточной для фотометрирования, линия L_{β_1} оказывается передержанной (переэкспонированной). Поэтому соотношение интенсивностей линий L_{β_3}, L_{β_4} и L_{β_1} нами только оценено путем перерасчета интенсивности L_{β_1}, исходя из данных о времени экспозиции снимка, на котором имеются линии $L_{\beta_3}L_{\beta_4}$ и L_{β_1}, и снимка, на котором плотность почернения линии L_{β_1} равна 0,44.

Отношение $IL_{\beta_3}:IL_{\beta_1}$ по этой оценке оказалось равным 0,13. Как видно из полученных данных, интенсивность линии L_{β_3}, а следовательно, и L_{β_4} очень мала. В силу такой малой интенсивности линий и значительного фона при первичном методе исследования авторам более ранних работ, по-видимому, не удалось наблюдать эти линии.

Б. Линии L_{β_6} и B_{γ_6} в спектре германия

Отсутствие линий L_{β_6} и L_{γ_6} в спектре германия делает неясным вопрос о том, имеются ли электроны на уровне N_{I} в твердом состоянии германия. Необъяснимо отсутствие линии $L_{\gamma_{2,3}}$, так как линия K_{β_2} ($K \to N_{\mathrm{II-III}}$) у германия найдена и длина волны ее измерена с достаточно большой точностью. Наличие перехода $K \to N_{\mathrm{II-III}}$ доказывает существование в твердом германии электронов на внешнем уровне $N_{\mathrm{II-III}}$ и делает неясными причины отсутствия электронов на уровне N_{I}.

В настоящей работе были проведены исследования L-серии и с целью выяснения наличия переходов $L_{\mathrm{III}} - N_{\mathrm{I}}$, $L_{\mathrm{II}} - N_{\mathrm{I}}$ и $L_{\mathrm{I}} \to N_{\mathrm{II-III}}$ в твердом германии. Уже визуальное изучение полученных нами снимков $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} выявило резкое отличие их от снимков, приводимых в литературе, в частности от снимков Гвиннера [3], который исследовал зависимость формы $L_{\alpha_{1,2}}$- и L_{β_1}-линий и их сателлитов от вида связи. Исследования Гвиннера были сделаны при помощи спектрографа с плоским кристаллом слюды и ионной трубкой с водородным охлаждением и острым фокусом. Линейная дисперсия $D = 55{,}2$ X мм$^{-1}$. Был исследован металлический германий и GeO_2.

Гвиннер установил, что для металлического германия и GeO_2 линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} являются одиночными симметричными линиями с сателлитами с коротковолновой стороны. Интенсивность сателлитов по отношению к основной линии уменьшается при переходе от металлического германия к GeO_2. Кроме того, замечено, что сателлиты чистого германия являются

зкими, а сателлиты GeO_2 размываются, причем α' и α'' у GeO_2 не зделяются и дают один сателлит, расстояние которого от основной нии совпадает со средним расстоянием для α' и α''' для чистого германия.
спектре чистого монокристаллического германия, полученном нами, инии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} имеют резко выраженный дублетный характер (рис. 2). нтенсивности спутников $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} (обозначим их L_{α_x} и L_{β_x}, соответ-венно) сравнимы с интенсивностями основных линий (рис. 3). Существова-не таких резких и интенсивных утников $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} у металлическо- германия в литературе не описано.

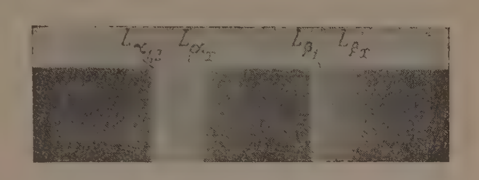


Рис. 2. Увеличенный снимок линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} германия

Если отсутствие в L-спектре рмания линий L_{β_3} и L_{β_4} могло быть бъяснено их малой интенсивностью, отсутствие таких ярких линий ребует выяснения. Для того чтобы становить истинность существования бнаруженных линий (L_{α_x} и L_{β_x}), на-и были получены снимки $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} ри различных условиях возбуждения и различном времени экспозиции. озбуждение спектра производилось при напряжении ниже потенциала озбуждения K-серии, но в несколько раз выше потенциала возбуждения -серии (напряжение 3—5 kV, ток 10—16 mA, время экспозиции 2—4 час). а всех снимках дублетный характер линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} сохранялся. аксимальное почернение фотометрируемых снимков мало. Плотность очернения для L_{β_1} равна 0,34, для $L_{\alpha_{1,2}}$ — 0,51.

На рис. 2 представлен увеличенный снимок $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1}, полученный ри напряжении 3,5 kV, токе 10 mA и времени экспозиции 3 час, а на ис. 3 дана микрофотограмма такого снимка. Из микрофотограммы видно,

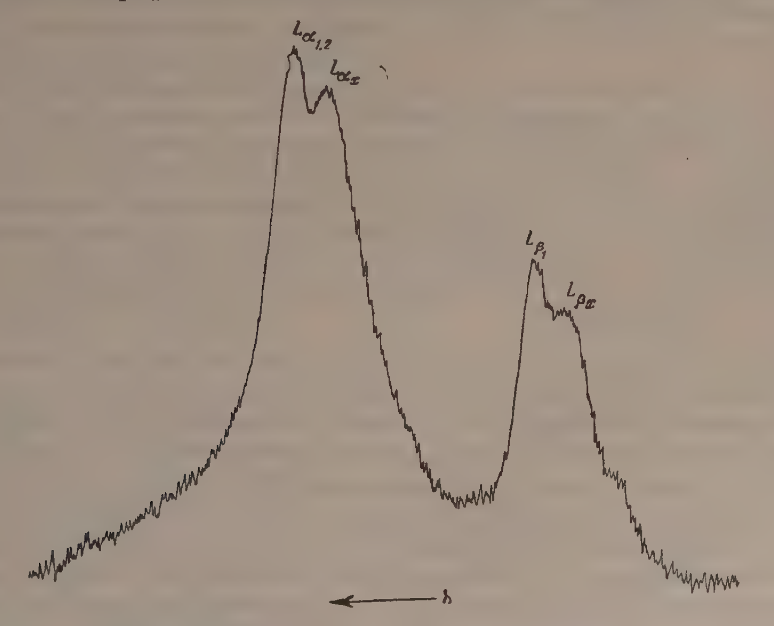


Рис. 3. Микрофотограмма $L_{\alpha_{1,2}}$-и L_{β_1}-спектра германия. Увеличение 4 ×

то двойная линия асимметрична. Из асимметрии двойных линий следует, то спутники шире основных линий.

Столь большая интенсивность L_{α_x} и L_{β_x} дает право утверждать, что ти линии не могут быть сателлитами а являются диаграммными линиями.

Поскольку единственными возможными диаграммными линиями являются линии L_{β_6} и L_{γ_5}, соответствующие переходам $L_{III} \to N_I$ и $L_{II} \to N_I$, то естественно было проверить, не являются ли обнаруженные нами линии L_{α_x} и L_{β_x} линиями L_{β_6} и L_{γ_5}. Если переходы $L_{III} \to N_I$ и $L_{II} \to N_I$ имеют место, то в спектре германия должны появиться две линии L_{β_6} и L_{γ_5}, для которых должно иметь место следующее соотношение:

$$E_{L_{\beta_6}} - E_{L_{\alpha_{1,2}}} = E_{L_{\gamma_5}} - E_{L_{\beta_1}}.$$

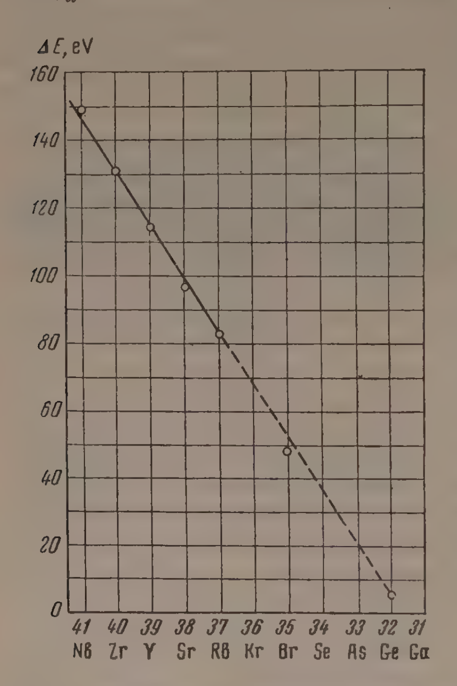


Рис. 4. Зависимость энергетического интервала между уровнями M_{IV} и N_I от атомного номера

Действительно, для обнаруженных линий это соотношение выполняется. Для проверки нами было проэкстраполировано значение ΔE разности между уровнями N_I и M_{IV} для элементов группы Rb^{37} — Mo^{42}. К сожалению, данных об уровне энергии N_I элементов, расположенных более близко к германию, нет. Из графика, представленного на рис. 4, видно, что разница в энергии между уровнями N_I и M_{IV} падает с уменьшением атомного номера в этой группе элементов приближенно по линейному закону.

Таким образом, большое значение величины ΔE должно быть только у элементов, далеких от германия. У германия и близких к нему элементов ΔE должно быть малым, и, следовательно, линии L_{β_1} и L_{γ} должны быть близкими одна к другой. Найденное нами экспериментально значение ΔE для германия равно 4,9 eV. Это значение ΔE хорошо ложится на экстраполированный участок прямой $\Delta E = f(Z)$.

Нами было обнаружено, что соотношение интенсивностей спутников и основных линий сильно зависит от того, подвергался ли данный образец электронной бомбардировке. Если монокристалл германия достаточно долго подвергался экспонированию при вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., то интенсивность L_{α_x} и L_{β_x} значительно уменьшалась по сравнению с интенсивностью $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1}.

Такое значительное уменьшение соотношения интенсивностей нами было объяснено постепенным окислением поверхности германия. С целью проверки данного предположения и выяснения влияния химической связи на обнаруженные линии L_{α_x} и L_{β_x} нами был изучен спектр GeO_2.

На рис. 5 представлена микрофотограмма спектра GeO_2. Как видим, спектр GeO_2 резко отличается от спектра чистого монокристаллического германия, полученного нами (рис. 3), и очень сходен со спектром, полученным Гвиннером [3] для металлического германия (рис. 6). В спектре GeO_2 интенсивность спутников L_{α_x} и L_{β_x} резко уменьшилась. Такое резкое уменьшение интенсивности L_{α_x} и L_{β_x} в спектре GeO_2 может быть объяснено отсутствием электронов на уровне N_I у атомов германия, находящихся в соединении GeO_2. В соединении GeO_2 германий четырехвалентный, связь атомов германия с атомами кислорода обусловливается переходом четырех электронов германия, находящихся на уровне N_I и N_{II-III}, к атомам кислорода. Поэтому в спектре GeO_2 линии L_{α_x} и L_{β_x}

олжны исчезнуть, а соседями $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} останутся только их коротко-лновые сателлиты.

То обстоятельство, что линии L_{α_x} и L_{β_x} имеются в спектре чистого рмания и отсутствуют в спектре GeO_2, дает основание сделать заклю-

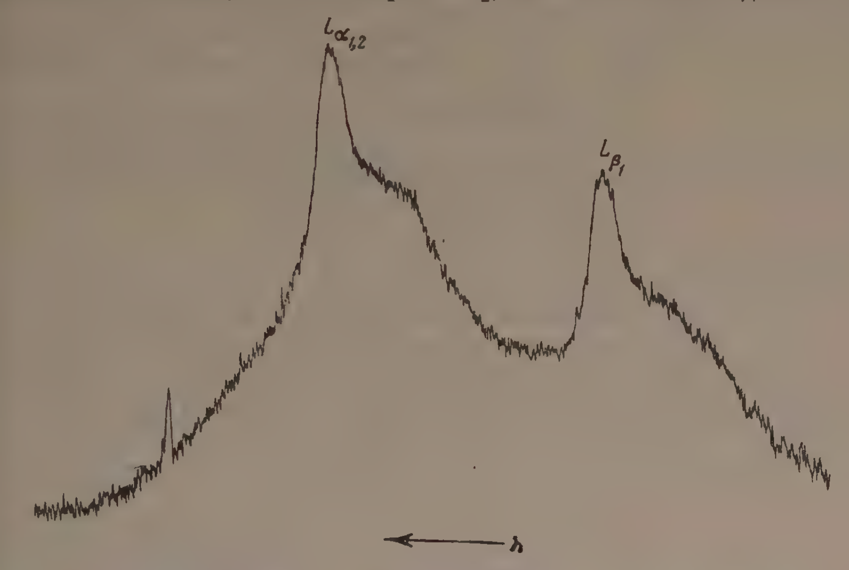


Рис. 5. Микрофотограмма $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} спектра GeO_2. Увеличение 4 ×

ение о том, что линии L_{α_x} и L_{β_x} связаны с переходом $L_{III} \rightarrow N_I$ $L_{II} \rightarrow N_I$, т. е. являются линиями L_{β_6} и L_{γ_5}.

Следует отметить, что для германия в твердом состоянии обнаружена иния K_{β_2}, соответствующая переходу $K \rightarrow N_{II-III}$. В L-спектре германия ами обнаружена линия, длина олны которой равна 9709 X ± 5 X, соответствующая по свое у месту положения линии $_{\gamma_{2,3}}$ $(L_I \rightarrow N_{II-III})$.

Наличие в спектре твердого ермания линий K_{β_2}, $L_{\gamma_{2,3}}$, свя-анных с переходом с уровня $_{II-III}$, дает основание считать, то в L-спектре германия дол-ны быть линии, связанные с ереходом с N_I-уровня, распо-оженного ниже уровня N_{II-III}. овокупность всех перечислен-ых фактов дает право утвер-дать то, что линия L_{α_x} есть иния L_{β_6}, а линия L_{β_x} — ли-ия L_{γ_5}. Нами были измерены лины волн обнаруженных ли-ий L_{β_6} и L_{γ_5}. Они оказались авными 10365 и 10103 X. асчет длин волн производился о микрофотограммам.

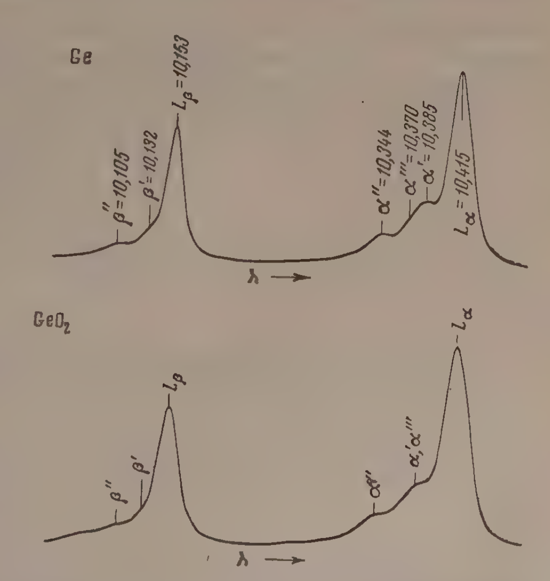


Рис. 6. Спектр германия и GeO_2 по Гвиннеру [3]

Линейная дисперсия в данной области углов отражения была равна коло 32 X мм$^{-1}$. Линиями сравнения служили K_{α_1} и K_{α_2} Mn в пятом орядке, а также K_{α_1} и K_{α_2} Cu в седьмом порядке. При расчете длин волн

вводилась поправка на отклонение от закона Вульфа — Брэгга (на преломление). Ошибка была $\sim 2X$.

Следует иметь в виду, что излучение спектра L-серии происходит с поверхностного слоя толщиной 10^{-5} см. Отсутствие линий L_{β_6} и L_{γ_5} в спектре металлического германия, полученного Гвиннером [3] и другими исследователями [4], может быть объяснено наличием на поверхности германия тонкой пленки окисла, появившейся в момент возбуждения спектра.

На основании полученных результатов можно высказать гипотезу о том, что отсутствие линий L_{β_6} и L_{γ_5} у элементов группы Mn^{25} — Ge^{32} может быть следствием наличия процесса окисления в момент возбуждения спектров.

Харьковский политехнический институт

Цитированная литература

1. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей. — ГИТТЛ, 1953.
2. Красников А. И., Завод. лаб ор., *4—5*, 1939.
3. Gwinner E., ZS. f. Phys., 108, H. 7—8 (1938).
4. Thoraeus R., Phil. Mag. 7, 2, 1007 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

С. М. КАРАЛЬНИК

ВНЕШНЕЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

В [1] было указано на целесообразность учета изменения степени так азываемого внешнего экранирования при изменении межатомной связи металлических сплавах для истолкования наблюдаемых изменений в ентгеновских спектрах поглощения компонентов сплава.

При этом мы исходили из того известного положения, что существует алая, но конечная вероятность нахождения внешнего электрона атома области его внутренних электронов. Благодаря этому внешние электоны в какой-то мере экранируют взаимодействие внутренних электроов атома с его ядром. Степень такого экранирования изменяется с измеением межатомной связи, обусловленной участием внешних электронов тома. Вследствие этого изменяется эффективное действие ядра на внутрение электроны атома, что и проявляется на тонкостях рентгеновских пектральных характеристик.

Данное сообщение является попыткой развить указанный подход возожной интерпретации тонкой структуры рентгеновских спектров, что, казывается, может быть полезным для понимания изменений рентгенових спектров компонентов не только металлических сплавов, но и веество других типов связи.

Прежде всего необходимо оценить величину указанного экранирования ля разных электронов атома. Такая оценка, правда приближенная, ыла сделана * в [2]. Для описания состояния электронов в атоме мы спользовали радиальную часть водородоподобной функции по Бете [3], оставленную для разных электронов:

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!\,2n}}\left(\frac{2Z}{n}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{n}}\left(\frac{2Zr}{n}\right)^{l} F\left[-(n-l-1),\, 2l+2,\, \frac{2Zr}{n}\right], \tag{1}$$

де $F(\alpha, \beta, x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. После подтановки размерных величин получаем:

$$R_{nl} = \frac{1}{(2l+1)!}\sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!\,2n}}\left(\frac{2}{na_{nl}}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{na_{nl}}}\left(\frac{2r}{na_{nl}}\right)^{l} F\left[-(n-l-1),\, 2l+2,\, \frac{2r}{na_{nl}}\right], \tag{2}$$

де $a_{nl} = \frac{a_Б}{Z^*}$ — величина, зависимая от эффективного значения заряда дра для соответствующего электрона атома. Она определяется из выраения, составленного по аналогии с выражением Бете для радиуса

* По указанию М. А. Кривоглаза.

боровской орбиты атома водорода:

$$r^2 = \frac{n^2}{2Z^2} a_Б^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]; \quad (3)$$

в нашем случае

$$r_{nl}^2 = \frac{n^2}{2} a_{nl}^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (3')$$

а r_{nl} определялась по Слейтеру [4]:

$$r_{nl} = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_Б,$$

где n^* и Z^* — соответствующим образом определяемые величины для нужных n и l; таким образом были определены r_{nl} для $Z = 26$:

$$r_{4s} = 1{,}95\ Å,\ r_{3d} = 0{,}77\ Å,\ r_{3p} = 0{,}326\ Å,\ r_{3s} = 0{,}326\ Å,$$

$$r_{2p} = r_{2s} = 0{,}098\ Å,\ r_{1s} = 0{,}021\ Å.$$

Подставив эти значения в (3′), определяем a_{nl}.

Далее вычисляем $\int\limits_0^{r_{ik}} r^2 R_{nl}\, dr$ — вероятность того, что nl-электрон находится в объеме сферы радиуса r_{ik}. Наконец, определяем долю заряда nl-электрона в объеме сферы радиуса r_{ik}.

Таким образом, проведенные вычисления привели к следующим значениям величин зарядов разных внешних электронов в соответствующих внутренних оболочках атома элемента с номером $Z = 26$ (табл. 1).

Таблица 1

Внешние электроны	Внутренние электроны				
	1 s	2 s	3 s	2 p	3 p
2 s	0,0445	0,631	0,999	0,631	0,999
3 s	0,0325	0,0445	0,69	0,0445	0,65
4 s	0,001 (0,007)	0,003	0,036	0,003	0,036
2 p	0,0055	0,63	0,999	0,63	0,999
3 p	0,0002	0,088	0,594	0,088	0,594
3 d	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,008			

Приведенные значения должны рассматриваться как весьма приближенные, ориентировочные. И это не только потому, что для их получения использовано приближение водородоподобных функций, а радиусы соответствующих внутренних оболочек брались по Слейтеру для изолированных атомов (что, например, отразилось на значении величины экранирования 4 s-электронов s-оболочки, для которого, если за радиус 4 s-оболочки взять радиус атома железа, ~1,3 Å, получается величина 0,007).

Дело в том, что для сложного атома, где много электронов, внешнее экранирование безусловно обладает качественно новыми чертами. Однако поскольку в данное время мы не располагаем более точными данными *, будем пользоваться этими, тем более, что для понимания существа вопроса, для качественных сравнений и выводов, они, как оказывается,

* Предполагают, что более точные результаты можно получить, пользуясь методом Томаса — Ферми.

дают немало. Подчеркиваем важное для дальнейшего обстоятельство: величина внешнего экранирования оказывается конечной даже для периферийных электронов с большим значением главного квантового числа. Если это электроны *s*-симметрии, то они экранируют даже самую «глубокую» 1 *s*-оболочку и при этом все больше в меру уменьшения их главного квантового числа. Электроны *p*-типа такого экранирования «глубокой» оболочки не осуществляют при больших значениях главного квантового числа первых. Электроны типа 3 *d* совсем не экранируют 1 *s*-электронов, хотя другие внутренние оболочки экранируются ими в значительной мере. Таким образом, внешние электроны разного типа по-разному экранируют внутренние электроны атома.

В конденсированном состоянии вещества атомы уже взаимосвязаны. Независимо от типа межатомной связи, последняя приводит к перераспределению электронной плотности, вследствие этого изменяется степень принадлежности внешнего электрона своему атому. При этом могут быть различные случаи: «оттягивание» внешних электронов от атома, возбуждение их на энергетически более высокие состояния (уровни), «внедрение» их в более внутренние оболочки своего атома, передача в какой-то мере электронов во владение атомам компонентов — партнеров по связи (что не обязательно означает ликвидацию связи этих электронов со своим атомом)—или в коллективное владение многих соседей и т д. При этом вместе с различной степенью или характером вовлечения в связь внешних электронов изменяется величина внешнего экранирования ими внутренних электронов, которым собственно обязаны своим образованием рентгеновские спектры. Вот почему, мы полагаем, рентгеновские спектры, отображающие внутриатомные процессы, «чувствительны» к межатомной связи, осуществляемой внешними электронами атомов. Подчеркиваем, что участие в связи электронов разной симметрии (например, *s*-, *p*- или *d*-) по-разному скажется на рентгеновских спектрах, обусловливая те или иные тонкие их изменения. Так, например, «оттягивание» от атома электрона типа 4*s* сопровождается уменьшением экранирования ими 1 *s*-электронов (а также и всех остальных), что приводит к большей связи последних с ядром атома; это, в свою очередь, обусловливает понижение энергетического *K*-уровня по сравнению с тем его положением, когда 4 *s*-электрон не был вовлечен в межатомную связь или был вовлечен в меньшей мере.

Наоборот, поступление электронов в данный атом при изменении межатомной связи и «усвоение» его атомом в *ns*-форме приводит к увеличению степени внешнего экранирования внутренних электронов и в результате к меньшей связи их с ядром своего атома, что обусловливает повышение энергетических уровней атома по сравнению с их положением до прихода добавочного электрона в атом. Другая картина возникает при участии в связи 3 *d*-электрона и отдалении его вследствие этого из атома. Поскольку 3 *d*-электроны экранируют все внутренние электроны, кроме 1 *s*-электронов, то все энергетические уровни в различной степени «опустятся» (кроме *K*-уровня). При пополнении 3*d*-оболочки электронами (например, в переходных элементах) совершается обратное: в различной степени «повышаются» все энергетические уровни, кроме *K*-уровня, который остается неизменным. Энергетическое расстояние между уровнями и *K*-уровнем в одном случае уменьшается, в другом — увеличивается. Рентгеновские кванты, которые излучаются или поглощаются в результате электронных переходов между указанными уровнями, будут в первом случае более длинноволновыми, во втором — более коротковолновыми, по сравнению с их положением при состоянии межатомной связи, когда 3 *d*-электроны не принимают в ней участия. Иначе говоря, соответственно смещаются в сторону длинных или коротких волн рентгеноспектральные характеристики.

Разобранные четыре случая отражены на рис. 1, где схематически

приведены энергетические уровни атомов с порядковыми номерами $Z-1$, Z и $Z+1$ и соответственно — положения уровней для четырех разобранных случаев (обозначены цифрами *1*, *2*, *3*, *4*).

Вовлечение в связь *np*-электронов сказывается на рентгеновском спектре аналогично случаю *ns*- или 3 *d*-электронов, в зависимости от того, какова величина их внешнего экранирования.

Возможен и суммарный эффект. Например, мыслимо образование межатомной связи, при которой 4*s*-электроны возбуждаются и становятся 4*p*-электронами. В этом случае, вследствие исчезновения в атоме 4*s*-электронов, все уровни становятся более низкими, а из-за того, что появляются 4 *p*-электроны, могут повыситься все уровни, кроме 1 *s*, и, таким образом, суммарная энергетическая разность между *K*-уровнем и высшими уровнями увеличивается; наступает увеличенное смещение рентгеноспектральных характеристик в сторону коротких волн.

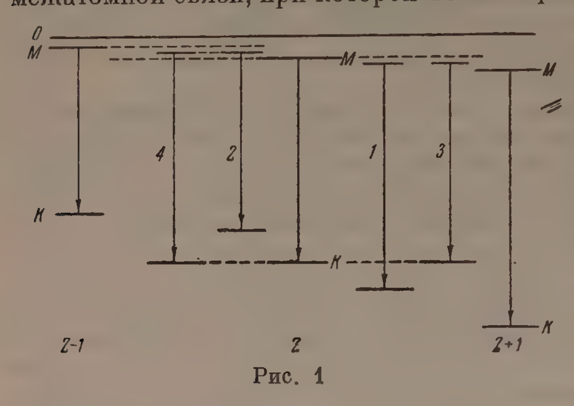


Рис. 1

Подобный же результат имеет место при переходе 4*s*-электронов в 3*d*-оболочку (дефектную) своего атома. Энергетическая разность между уровнями может в этом случае стать большей, чем при простом отдалении от атома 4*s*-электронов.

Самая величина изменения энергетического расстояния (и соответственное смещение в ту или иную сторону в шкале частот рентгеноспектральных характеристик) при данном типе межатомной связи будет тем больше, чем больше силы межатомной связи. По-видимому, возрастающее вовлечение в связь одного электрона и возрастающее количество электронов данной симметрии при меньшей степени вовлечения каждого из них приводят к одинаковым результатам. Таким образом, во многих случаях увеличение степени данного изменения рентгеноспектральной характеристики — смещение ее в сторону коротких или длинных волн — может происходить параллельно с изменением степени межатомной связи.

Заметим кстати, что, по-видимому, на этом пути лежит физическое обоснование известного правила Кунцля.

Для иллюстрации вышеизложенного обратимся к некоторым экспериментальным данным, что удобно сделать, воспользовавшись их новейшей сводкой [5]

Экспериментальные данные относительно смещения *K*-края элемента в его соединениях могут быть использованы для определения величины внешнего экранирования. Действительно, если считать, что при ионном типе связи происходит максимальное удаление внешнего электрона от своего атома (катиона), то при этом исчезает внешнее экранирование этим электроном оболочки 1*s*, и смещение *K*-края, обусловленное этой причиной, станет максимальным. Если элемент в рассматриваемом соединении многовалентен, то суммарное смещение *K*-края обусловлено удалением всех валентных электронов. Величина смещения, отнесенная к единице валентности и деленная на разность энергии *K*-уровней данного и соседнего элемента в таблице Менделеева*, дает представление о величине внешнего экранирования одного электрона.

* Если в области *K*-оболочки появился бы добавочный электрон, то это было бы равнозначно тому, что мы имеем дело с элементом с порядковым номером $Z-1$ (а если *K*-электрон удален, то соответственно — с $Z+1$).

Определим обсуждаемую величину для ряда элементов переходной группы железа. Например, для ванадия смещение K-края в соединениях (по сравнению с положением его в чистом элементе) составляет: у VO— 7,5 eV, у V_2O_3— 9,7 eV, у V_2O_5— 15,5 eV [7]; величина смещения, отнесенная к единице валентности, составляет 3,75; 3,23 и 3,1 (3,4) eV, соответственно, т. е. в среднем 3,4 eV. Искомая нами величина

$$\left(\frac{e_{\text{внешн}}}{1s}\right)_{\text{экспер}} = \frac{3{,}4\ \text{eV}}{520\ \text{eV}} = 0{,}0065$$

(в знаменателе разность энергии K-уровней для ванадия и соседнего элемента в таблице Менделеева).

Полученные таким образом данные для ряда элементов *, для которых имеются экспериментальные данные по величине смещения K-края в соединениях в [5], приведены в табл. 2.

Таким образом, для всех элементов группы железа для величины экранирования внешним электроном внутренних получается величина порядка 0,007. Интересно отметить, что теоретический расчет дает для атома $Z = 26$ величину такого же порядка (см. табл. 1). Для натрия полученная величина приблизительно в три раза больше, но это и понятно, ибо внешним электроном, участвующим в связи для натрия, является 3 s-электрон, который экранирует внутренние электроны значительно в большей мере, чем 4 s-электрон. И опять-таки эта величина по порядку такая же, как и полученная теоретическим путем (см. в табл. 1 значение для 3 s в 1 s).

Таблица 2

Элемент	Среднее смещение K-края на единицу валентности, eV	Величина экранирования 1s-оболочки одним внешним электроном
Ванадий	3,4	0,0065
Хром	3,2	0,006
Марганец	4,0	0,007
Железо	4,5	0,008
Никель	5,2	0,008
Натрий	4	0,018

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что абсолютная величина внешнего экранирования периферических электронов для наиболее глубоких оболочек имеет во много раз меньшее значение, чем для более внешних из них, однако величина смещения более глубоких уровней может иметь заметное значение, потому что абсолютная величина энергии глубоких уровней значительно больше таковой для внешних уровней. Например, для $Z = 26$

$$\frac{E_K}{E_L} = 9, \quad \text{а} \quad \frac{E_K}{E_M} = 100.$$

Поэтому, хотя величина внешнего экранирования 4s-электроном K-оболочки составляет приблизительно 0,01, но при удалении такого электрона K-уровень сместится на 0,01 от 520 eV (разности значений энергий уровней двух соседних элементов), что составляет величину до 5 eV. В то же время такой расчет для экранирования 3p-электроном уровня M даст значение $0{,}6 \cdot 4 = 2{,}4$. Иначе говоря, получается, что наблюдаемые на опыте смещения K-краев в значительной своей мере обязаны изменению наиболее глубоких уровней атома, хотя само изменение энергии этих уровней по сравнению с их абсолютной величиной незначительно.

* * *

Данные, приведенные в табл. 3, подтверждают, что при более сильной связи мы, как правило, наблюдаем бóльшую степень смещения K-края компонента по сравнению с его положением в соединениях со слабой связью или в чистом элементе.

* В молчаливом принятии в этих соединениях для 3d-электронов того же характера внешнего экранирования, что и для 4s-электронов, отражается, возможно, известное положение о перекрытии в переходных элементах 3d- и 4s-уровней.

Одинаковое направление смещения K-края для катионов и анионов при усилении межатомной связи может быть в ряде случаев объяснено тем, что катионы «отдают» s-электроны, а анионы при этом пополняют свои $3p$-оболочки. Как выше было указано, и в первом, и во втором случаях должно наблюдаться смещение K-края поглощения в сторону коротких волн. Анализ других данных [5] показывает, что K-край катиона сильнее всего сдвинут в область коротких волн в твердом теле и в область длинных — в газовом состоянии. Такая ситуация в случае NaCl. K-край хлора в твердом состоянии сдвинут в сторону коротких волн, в жидких растворах OH по мере уменьшения концентрации раствора сдвигается в сторону длинных волн. Эти факты, по-видимому, также подтверждают сформулированное выше положение: большее смещение края поглощения наблюдается в тех случаях, когда силы связи между атомами больше.

Таблица 3

Вещество	Энергия связи, ккал г-моль$^{-1}$ [6]	Длина волны K-края соответствующего компонента, XE
$Na_{мет}$		11545 (11516)
NaBr	172	11504,8
NaJ	161	11505
NaF	215	11501
NaCl	182,7	11501,6
$K_{мет}$		3431,0
KCl	164	3427,9
KBr	156	3427,9
KJ	154	3427,7
Cl_2		4393,8
KCl	164	4385,0
RbCl	157	4385,2
NaCl	183	4383,9
LiCl	200	4383,8

Вопрос о количественном соотношении между величинами наблюдаемых смещений K-края и изменения энергии связи (энергии сублимации) уже обсуждался нами в [1]. Следует подчеркнуть ту важную мысль, что непосредственной, прямой связи тут нельзя искать, поскольку в изменении положения K-края в разных случаях химической связи непосредственно отражается лишь изменение связи внутренних электронов атома со своим ядром, но это изменение в свою очередь косвенно отображает изменение величины и характера межатомной связи.

Достойны внимания следующие факты. В соединениях переходных металлов K-край металла смещен в сторону коротких волн по сравнению с его положением в чистом металле, а линия K_{β_5} оказывается смещенной в сторону длинных волн. В табл. 4 приведены некоторые данные относительно этого, взятые из [5].

Таблица 4

Соединение	Смещение, eV	
	K-края	Линии K_{β_5}
Cr_2O_3	+10,4	—4,6
MnO	+ 5,4	—1,4
Fe_2O_3	+12,1	—2,5
Ni_2O_3	+ 9,9	—1,1

Эти факты могут быть объяснены тем, что в этих соединениях, наряду с $4s$-электронами, в связь вовлекаются и $3d$-электроны атомов металла — они «оттягиваются» от атомов, что, как выше указывалось, приводит к понижению всех уровней, кроме K-уровня, и поэтому — к уменьшению энергетической разности между уровнями K и M, т. е. к большей длине волны для K_{β_5}-линии.

Схематический рис. 2 поясняет сказанное. На этом рисунке случай *1* соответствует чистому металлу, случай *2*—соединению, в котором в связь вовлечены только $4s$-электроны, а случай *3* — когда в связи участвуют уже и $3d$-электроны. Как видно, K_{β_5}-линия в третьем случае может быть более длинноволновой, чем в первом, в то время как K-край — более коротковолновым.

Остановимся на следующих соображениях. Изменение величины внешнего экранирования может в некоторых случаях сказаться заметным образом лишь на глубоких внутренних, меньше на внешних уровнях. Так, например, если в результате образования межатомной связи электрон $3s$

атома перейдет в разряд $3p$-электронов, то при этом эффективно изменится величина внешнего экранирования $1s$-оболочки, а величина внешнего экранирования остальных внутренних уровней практически мало изменится, так как для них величины экранирования электронами типа $3s$ и $3p$ почти такие же. Отсюда — важный вывод о том, что при некоторых типах межатомной связи можно обнаружить бо́льшие изменения в K-, нежели в L-спектрах. Может быть, именно в этом причина наблюденного еще Зигбаном и Магнусоном [7] факта, состоящего в том, что величина изменения в шкале частот положений краев поглощения и спектральных линий в L-серии элементов с Z от 21 до 30 оказалась не большей, а меньшей, чем в K-серии *.

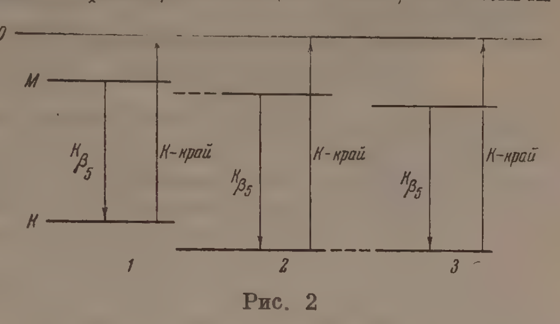


Рис. 2

Обсуждаемый подход был нами применен для расчета сателлитов рентгеновского спектра [2]. Помимо прочего, при этом выявилась возможность единообразного подхода к объяснению как коротковолновых, так и длинноволновых сателлитов. В этой статье мы не касались таких вопросов, как изменение ширин, распределение интенсивности и формы рентгеновских линий***. Мы полагаем, что объяснение этих тонкостей рентгеновских спектров может быть также проведено при использовании описанного подхода и точки зрения о наличии в любом веществе (химическом соединении, сплаве и даже чистом элементе) атомов в состояниях, незначительно отличающихся в отношении степени вовлечения внешних электронов в междуатомную связь.

При помощи описанного подхода детали рентгеновских спектров в значительной мере могут быть объяснены с учетом изменения степени внешнего экранирования при изменении степени и характера межатомной связи. Пути такого учета еще в достаточной мере неизвестны, но, по-видимому, есть значительные основания полагать, что как основные рентгеноспектральные характеристики — диаграммные линии, края поглощения — отражают основное в структуре распределения электронов атома, так тонкости рентгеновских спектров передают тонкости распределения электронов в атоме и в первую очередь — факты «проникновения» внешних электронов в область внутренних оболочек атома.

В заключение пользуюсь случаем выразить свою благодарность доценту П. П. Кузьменко за обсуждение и ценные замечания и профессору С. Д. Герцрикену за проявленный интерес к работе.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

Каральник С., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 7, 815 (1956).
Каральник С. и Нижник С. Укр. фізичний журнал, 2, вып. 4 (1957).
Бете Г., Квантовая механика простейших систем. — ОНТИ, 1935.
Slater J., Phys. Rev., 36, 1, 57 (1930).
Faessler A., Rentgenspektrum und Bindungzustand. В справочнике Landtold u. Börnstein'a, 6-е изд., т. I, ч. 4, 769—868, 1955.
Эванс Р., Введение в кристаллохимию, стр. 60, 1948.
Боровский И., Блохин М., Рентгеноспектральный анализ, стр. 71—72, 77, 1939.
Каральник С., Наукові повідомлення Київського університету, Фізика, вып. 1, стр. 41, 1956.

* С точки зрения зонных представлений, эта величина в энергетическом выражении ...жна быть по меньшей мере одинаковой в обоих случаях.

** Отчасти эти вопросы (асимметрия K_α-линий в переходных металлах) рассмот...ы в [8].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. Я. ДЕХТЯР

О СОСТОЯНИИ АТОМОВ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Изучение магнитных свойств сплавов из переходных элементов явля- ется одним из методов познания их электронной структуры. Однако та- кие исследования, как правило, позволяют характеризовать электрон- ную структуру некоторой макроскопической средней по всем компонента сплава величиной (например, магнитным моментом), но не позволяют оп- ределить состояние отдельных атомов.

Развитый в последние годы метод нейтронографического анализа поз- воляет в принципе из рассеяния нейтронов получить сведения о строени внешних электронных оболочек различных атомов, а следовательно, и состоянии различных атомов.

При рассеянии нейтронов неупорядоченным ферромагнитным спла- вом возникает неупорядоченное рассеяние, проявляющееся в диффузно фоне. Интенсивность этого рассеяния сплавом заданного состава оказы- вается пропорциональна $(m_a - m_b)^2$ — квадрату разности атомных магни- ных моментов компонентов сплава [1]. Если, с другой стороны, использо- вать известный из данных по магнитному насыщению средний магнитны момент на атом сплава

$$\overline{m} = Cm_a + (1 - C)\, m_b, \qquad (1$$

где C — концентрация атомов сорта a, то, как было показано на приме сплавов систем Fe—Cr, Co—Cr, Fe—Ni в работе [1], можно определи m_a и m_b.

Знание магнитных моментов атомов различных компонентов позвол- ет определить их состояние при помощи коэффициентов заполнения d-в- кансий [2]. Однако до сих пор коэффициент заполнения q определял из среднего магнитного момента на атом сплава по формуле

$$\bar{q} = \frac{d_0 - \overline{m}}{d_0}, \qquad ($$

где d_0 — число d-вакансий, рассчитанное на атом сплава в свободн состоянии по формуле

$$d_0 = Cd_{0a} + (1 - C)\, d_{0b}.$$

Величины d_{0a} и d_{0b}, характеризующие электронную структуру изол- рованных атомов, известны из спектроскопических данных. Для определен коэффициентов заполнения отдельных атомов можно применить анал- гичную формулу

$$q_i = \frac{d_{0i} - m_i}{d_{0i}},$$

где m_i — магнитные моменты для атомов различных компонентов спла которые можно определить из данных по магнитному рассеянию нейт- нов [1].

Таким образом, используя для сплавов системы Fe — Cr данные о положительных значений m_{Fe} и m_{Cr} (см. также [3]) и известные величи

$d_{0\,\mathrm{Fe}} = 4$ и $d_{0\,\mathrm{Cr}} = 5$, были вычислены величины q_i для серии сплавов, представленные на рис. 1. Пунктирной кривой приведены величины q на атом сплава, рассчитанные по формуле (2) на основании средних значений атомных магнитных моментов сплавов системы Fe — Cr, полученных из измерений магнитного насыщения [4]. Полученные данные (рис. 1) показывают, что при увеличении концентрации хрома в сплавах Fe - Cr происходит «заполнение» d-вакантных состояний атомов обоих сортов. Параллельно с этим увеличивается и эффективное значение коэффициента заполнения $\bar{q}$. Такой вывод можно сделать и из данных по сплавам Co - Cr.

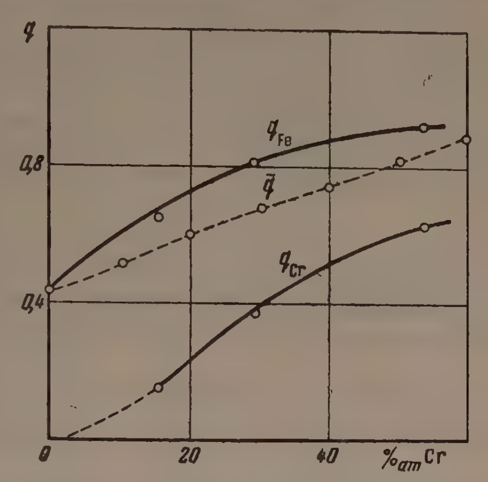


Рис. 1. Зависимость коэффициентов заполнения d-вакансий сплава Ni-Fe от состава

Несколько иной получается картина дл[я] сплавов Fe-Ni (рис. 2). В этом случае оказывается, что увеличение железа в сплаве до 50% ат. почти не изменяет коэффициента заполнения для атомов никеля, но приводит к увеличению его для атомов железа, в то время как эффективная величина коэффициента заполнения во всей области концентрации меняется более сложным образом.

Другим методом изучения состояния атомов различных компонентов в рассматриваемых сплавах является исследование рентгеновских спектров, позволяющее делать выводы о распределении электронов по их состояниям.

Рис. 2. Зависимость коэффициентов заполнения d-вакансий сплава Fe-Cr от состава

В работе [5] было показано, что смещение края поглощения для атомов в сплавах из переходных элементов может быть связано с эффективной величиной коэффициента заполнения $\bar{q}$. Оказалось, что одинаковое по направлению коротковолновое смещение K-краев компонентов сплава можно объяснить тем, что при сплавлении степень дефектности d-состояний для атомов разных сортов уменьшается, причем смещение края тем больше чем больше степень «заполнения» d-вакансий атомов компонентов, или чем меньше их степень дефектности. Последняя определялась по формуле, в которой использовалось эффективное значение $\bar{q}$ (2), что давало возможность определить и некоторую среднюю величину дефектности

$$\bar{n}_{di} = d_{0i}\,(1 - \bar{q}). \tag{4}$$

Если, однако, использовать имеющиеся теперь величины q_i для атомов данного сорта i, то (4) можно представить точнее следующим образом:

$$n_{di} = d_{0i}\,(1 - q_i). \tag{5}$$

Считая в первом приближении величину коротковолнового смещения* пропорциональной изменению степени дефектности при переходе от чистого металла к сплаву, можно формулой (5) воспользоваться для некоторых оценок и сопоставлений.

Рассмотрим бинарный сплав состава $C_i + C_j = 1$. Пусть d_{0i} и d_{0j}— числа вакансий в d-оболочках атомов сортов i и j в изолированном состоянии, q_{0i} и q_{0j}— коэффициенты «заполнения», соответствующие переходу в конденсированное состояние чистых металлов, а q_i и q_j—коэффициенты «заполнения» для атомов в сплаве. Тогда изменение степени «деффектности» при переходе от чистого металла к сплаву для атомов различного сорта, согласно (5), может быть представлено следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \Delta n_i &= d_{0i}(q_i - q_{0i}) \\ \Delta n_j &= d_{0j}(q_j - q_{0j}) \end{aligned}\right\}. \tag{6}$$

Принимая в соответствии с вышесказанным, что смещения K-краев компонентов (для сплава по отношению к чистым металлам)

$$\Delta E_i = k\Delta n_i \quad \text{и} \quad \Delta E_j = k\Delta n_j, \tag{7}$$

где k — коэффициент пропорциональности, получаем

$$p = \frac{\Delta E_i}{\Delta E_j} = \frac{d_{0i}(q_i - q_{0i})}{d_{0j}(q_j - q_{0j})}. \tag{8}$$

Из формул (1), (3) и (8) можно получить выражения, позволяющие оценить магнитные моменты атомов в сплаве:

$$\left.\begin{aligned} m_i &= \frac{p\overline{m} + [C_j d_{0i}(1 - q_{0i}) - pC_j d_{0j}(1 - q_{0j})]}{C_i p + C_j} \\ m_j &= \frac{\overline{m} - [C_i d_{0i}(1 - q_{0i}) - pC_i d_{0i}(1 - q_{0j}])}{C_i p + C_j} \end{aligned}\right\}. \tag{9}$$

В табл. 1 приведены результаты измерения (6) положения K-краев никеля и марганца для сплава Ni_3Mn, упорядоченного при 450° в течение 150 час. В этой таблице λ — длина волны, соответствующая K-краю поглощения, ΔE — смещение края по отношению к чистому металлу.

Таблица 1

Состояние сплава или металла	λ_{Ni}, XE	ΔE, eV	λ_{Mn}, XE	ΔE, eV
Металл в твердом состоянии	1484,01	—	1891,50	—
Сплав, упорядоченный при 450° и медленно охлажденный*	1483,29±0,15	3,9	1889,60±0,15	6,5

Для упорядоченного сплава (1) $\overline{m} = 1{,}02\ \mu_B$. Величина

$$p = \frac{\Delta E_{Ni}}{\Delta E_{Mn}} = 0{,}61, \quad q_{0\,Ni} = 0{,}7, \quad q_{0\,Mn} = 0{,}29, \quad d_{0\,Ni} = 2, \quad d_{0\,Mn} = 5.$$

На основании этих данных можно оценить величины m_i и m_j и сопоставить их с измеренными значениями, полученными по магнитному

* См рис. 3 для Co в сплавах Co-Cr.

рассеянию нейтронов [1]. Данные табл. 2 показывают удовлетворительное совпадение величин m_i и m_j, определенных разными методами.

Таблица 2

m_{Ni}, μ_B		m_{Mn}, μ_B	
По смещению K-края Ni	По рассеянию нейтронов	По смещению K-края Mn	По рассеянию нейтронов
0,32	0,3	3,17	3,2

Из данных работы [5] можно видеть, что зависимость смещения K-края кобальта для серии сплавов Co-Cr от изменения степени «дефектности» может быть представлена прямой (рис. 3), причем максимальное смещение соответствует сплаву такого состава $C_{кр}$, для которого $\bar{q}_{спл} = q_{Co} = 1$. Тогда, определяя все величины ΔE_i для кобальта по отношению к максимальному смещению K-края кобальта в сплавах Co-Cr — $\Delta E_{max} = 4{,}5$ eV, можно, согласно (8), написать:

$$p_1 = \frac{\Delta E_i}{\Delta E_{max}} = \frac{d_{0i}(q_i - q_{0i})}{d_{0i}(1 - q_{0i})}. \quad (10)$$

Из (3) и (10) можно оценить значение магнитного момента для атомов кобальта в сплавах кобальт-хром:

$$m_i = d_{0i}(1 - q_{0i})(1 + p_1). \quad (11)$$

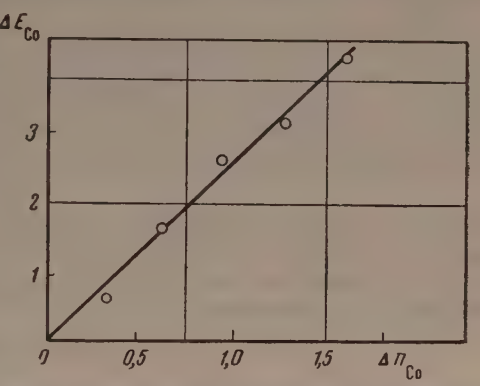


Рис. 3. Зависимость смещения K-края Co в сплавах от изменения степени «дефектности»

В нашем случае $C_{кр} = 0{,}73$*, а для кобальта $d_{0i} = 3$ и $q_{0i} = 0{,}43$. Используя значения ΔE_i, приведенные в работе [5], можно по (11) оценить величины m_i для кобальта и сопоставить их с данными, полученными для некоторых сплавов Co-Cr по исследованию магнитного рассеяния нейтронов ** [1]. Результаты, приведенные на рис. 4 (точки через 5 % $_{ат}$), несмотря на приближенный расчет и ошибки эксперимента, указывают на удовлетворительное согласие между данными рентгеноспектральных исследований и данными по рассеянию нейтронов.

Таблица 3

Fe, %ат	m_{Fe}, μ_B	
	по смещению K-края	по рассеянию нейтронов
100	2,22	2,22
92	1,96	1,75
84	1,85	1,65
70	1,46	1,37

Аналогичная оценка величины магнитного момента для железа в сплавах железо-хром может быть сделана на основании исследований K-краев поглощения железа в этих сплавах [6].

В табл. 3 сопоставляется оценка величин магнитных моментов атомов железа в сплавах Fe-Cr с данными, полученными в работе [1], из рас-

* Для сплавов кобальт-хром при концентрации хрома 27% $_{ат}$ магнитный момент на атом сплава ≈ 0[4].

** Данные по магнитному рассеянию нейтронов в сплавах с 80 и 75% $_{ат}$ Co получены нами экстраполяцией результатов [1].

сеяния нейтронов. И в этом случае согласие между приведенными данными для m_{Fe} можно признать удовлетворительным.

Таким образом, о состоянии атомов в сплавах из ферромагнитных металлов можно судить как по данным магнитного рассеяния нейтронов, так и по исследованию соответствующих рентгеновских спектров.

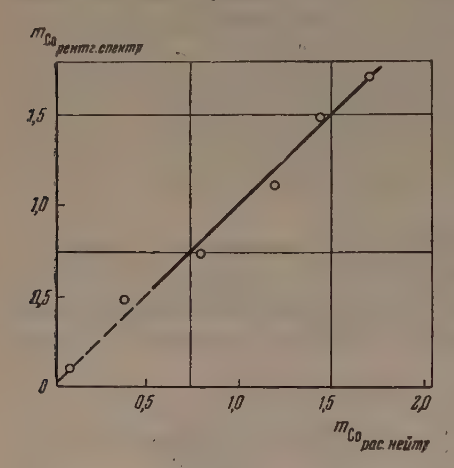


Рис. 4. Сопоставление значений m_{Co}, полученных различными способами

Следует отметить, что введенное нами понятие о коэффициенте «заполнения» q, в известной мере характеризующее изменение состояния атомов при переходе из свободного состояния в твердое, не противоречит наиболее последовательной модели ферромагнетиков Вонсовского [7], разработанной на основе многоэлектронной теории [8]. Согласно этой модели внутренние d-электроны, благодаря обменным силам, ориентируются параллельно и, кроме того, взаимодействуют со свободными s-электронами. Благодаря этому взаимодействию некоторая доля s-электронов ориентируется параллельно или антипараллельно внутренним и поэтому обусловливает определенную дробную добавку момента насыщения. Согласно теории [8], средний магнитный момент абсолютного насыщения на один атом металла выражается следующим образом (употребляя введенные выше обозначения):

$$m = d_0 + \varkappa s, \tag{13}$$

где d_0 и s — числа d- и s-электронов на атом, а $\varkappa$ — коэффициент, характеризующий степень взаимодействия d-электронов с s-электронами. В случае сплавов этот коэффициент, согласно теории [8], является сложной функцией состава и строения и в настоящее время не может быть рассчитан. Из (12) легко получаем (12)

$$\frac{d_0 - m}{d_0} = -\varkappa \frac{s}{d_0}.$$

Левая часть (13) обозначает как раз коэффициент заполнения (см. (2)).

$$q = -\varkappa \frac{s}{d_0}. \tag{14}$$

Для Fe, Co и Ni [9] коэффициент $\varkappa$ равен $-0{,}94$, $-0{,}65$ и $-0{,}7$, соответственно, откуда величина q для этих металлов равна: 0,47, 0,44 и 0,7 соответственно для Fe, Co и Ni.

Таким образом, коэффициент заполнения отражает степень взаимодействия d-электронов с s-электронами и зависит также от величин (d_0 и s), характеризующих нормальное состояние атомов.

В случае сплавов момент на атом сплава $m_{\text{спл}} = (\bar{d}_0 + \varkappa_{\text{спл}}\bar{s})$, где $\bar{d}_0$ и $\bar{s}$ вычисляются по правилу смещения. Поэтому, аналогично (14), эффективное значение коэффициента заполнения может быть выражено так:

$$\bar{q} = -\varkappa_{\text{спл}} \frac{\bar{s}}{\bar{d}_0}. \tag{15}$$

Исходя из этого, результаты, полученные из нейтронографических исследований, на примере сплавов Fe-Cr получают следующее освещение. Эти исследования позволяют определить магнитные моменты атомов раз-

личных сортов. Поэтому, если для атомов сорта i выразить момент через коэффициент, выражающий взаимодействие d- и s-электронов: $m_i = d_{0i} + \varkappa_i s_i$, то можно получить для коэффициента заполнения q_i следующее выражение:

$$q_i = -\varkappa_i \frac{s_i}{d_{0i}}, \tag{16}$$

где s_i и d_{0i} — числа s- и d-электронов для атома сорта i в нормальном состоянии.

Таким образом, если при изменении концентрации хрома в сплаве Fe-Cr абсолютное значение величины $\varkappa$ возрастает, то должно возрастать и значение q_i (рис. 1). Это означает, что при увеличении концентрации хрома в сплаве взаимодействие d- и s-электронов возрастает.

Существенно отметить, что результаты нейтронографических определений магнитных моментов указывают на то, что не только для чистых металлов, но и для компонентов сплава магнитные моменты имеют нецелочисленные значения. Это обусловлено взаимодействием d- и s-электронов.

Из сказанного вытекает, что в тех случаях, когда магнитный момент атома в сплаве зависит от степени дальнего порядка, должна наблюдаться и зависимость величины смещения K-края атома в сплаве от степени порядка. Можно использовать зависимость коэффициента $\varkappa$ (учитывающего взаимодействие d- и s-электронов) от степени дальнего порядка (η), полученную в работе [8]:

$$\varkappa = A' [1 + B' (g - c)^2 \eta^2] = \varkappa_0 [1 + B' (g - c)^2 \eta^2], \tag{17}$$

где $g = \frac{c}{\nu}$, c — концентрация атомов первого компонента в сплаве, ν — концентрация узлов первого типа, $\varkappa_0$ $[\varkappa]_{\eta=0} = A'$ и A' и B' — коэффициенты, не зависящие от c и η.

Таким образом, для коэффициента заполнения i-го компонента в зависимости от степени дальнего порядка получаем

$$q_i = -\varkappa_{0i} \frac{s_i}{d_{0i}} [1 + B' (g - c)^2 \eta^2]. \tag{18}$$

Используя (6) и (7), найдем для смещения K-края компонента i в сплаве с определенной степенью дальнего порядка выражение

$$(\Delta E_i)_{\text{упор}} = -kd_{0i} \left\{ \varkappa_{0i} \frac{s_i}{d_{0i}} [1 + B' (g - c)^2 \eta^2] + q_{0i} \right\}, \tag{19}$$

отсюда находим

$$\frac{(\Delta E_i)_{\text{упор}}}{(\Delta E_i)_{\text{неупор}}} = 1 + \frac{\varkappa_{0i} \frac{s_i}{d_{0i}} B' (g - c)^2 \eta^2}{\varkappa_{0i} \frac{s_i}{d_{0i}} + q_{0i}}. \tag{20}$$

Это выражение показывает, что отношение величин смещений K-края компонента i в упорядоченном сплаве к той же величине для неупорядоченного сплава является квадратичной функцией степени дальнего порядка. К сожалению, в литературе отсутствуют необходимые данные для проверки этой зависимости.

Необходимо также подчеркнуть, что приведенные выше расчеты магнитных моментов в сплаве Ni_3Mn справедливы только в рамках сделанных предположений. В частности, если коэффициенты пропорциональности K в формуле (7) различны для разных компонентов бинарного сплава,

то в (9) вместо величины p (определяемой из эксперимента) войдет $p' = p\frac{k_j}{k_i}$.
Тогда, используя данные из нейтронографических определений, можно оценить величины k_i и k_j, характеризующие зависимость плотности энергетических уровней в d-полосе от энергии.

К сожалению, теория не позволяет вычислить коэффициент k.

Для сплавов Co-Cr и Fe-Cr оценка величин моментов для атомов кобальта и железа, как видно из способа расчета, не требует знания этого коэффициента

Приведенные результаты указывают на необходимость дальнейшего изучения состояния атомов в сплавах рассматриваемого типа с использованием различных методов.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Shull G. G., Wilkinson M. K., Phys. Rev., 97, 304 (1955).
2. Дехтяр И. Я., ДАН СССР, 85, 3, 583 (1952).
3. Акулов Н. С., ДАН СССР, 105, 5 (1955).
4. Бозорт Р. М., Ферромагнетизм, ИЛ, 1956.
5. Дехтяр И. Я., ДАН СССР, 108, 6, 1069 (1956).
6. Каральник С. М., Наукові записки КДУ, 14, Фізичний збірник, 7, 105 (1955); Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 7 (1956).
7. Вонсовский С. В., ЖЭТФ, 16, 981 (1946).
8. Вонсовский С. В., Власов К. Б., ЖЭТФ, 25, 3(9), 327 (1953).
9. Дорфман Я. Г., Магнитные свойства и строение вещества, 322.—ГИТТЛ, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. М. КАХАНА и Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

О ВЛИЯНИИ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ РЕНТГЕНОВСКОГО *K*-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

Несмотря на то, что действие излучения на физические свойства и структуру твердых тел привлекает к себе большое внимание исследователей и имеет большое практическое и научное значение [1], в литературе почти отсутствуют данные о влиянии различных излучений на рентгеновские спектры атомов в твердых телах и, в частности, на тонкую структуру этих спектров. Единственная известная в литературе попытка в этом направлении была сделана несколько лет тому назад во Франции [2]. В упомянутой работе исследовался *K*-спектр поглощения атомов никеля в чистом металле и никель-медном сплаве с 5% этого элемента, однако не было получено достаточно определенных результатов.

Настоящий доклад носит характер предварительного сообщения. В нем излагаются некоторые результаты исследования влияния нейтронного облучения на рентгеновские спектры элементов в различных соединениях, которые проводились в нашей лаборатории. Объектом исследования являлся *K*-спектр поглощения германия в полупроводнике с электронной проводимостью и его двуокиси. Спектры получались при помощи фокусирующего рентгеновского спектрографа типа Кошуа, в котором в качестве анализатора рентгеновских лучей использовался кристалл кварца. Отражающие плоскости — $(10\bar{1}0)$. Размеры поверхности изогнутого кристалла — 10×40 мм². Радиус его кривизны 1 м.

Кристалл изгибался в специальном кристаллодержателе [3], в котором силами молекулярного сцепления он удерживался в изогнутом состоянии. Спектры фотографировались во втором порядке отражения. Дисперсия — 4,25 X мм$^{-1}$. Режим работы рентгеновской трубки — 20 kV и 25 mA. Для повышения интенсивности сплошного спектра на поверхность медного анода рентгеновской трубки наносился слой окиси урана. Спектрограммы фотометрировались при помощи фотометра МФ-2 в трех сечениях по высоте спектра, после чего данные измерений усреднялись. В качестве референц-линии использовалась линия PtL_{β_1}. При проведении работы большое внимание уделялось выбору оптимальной толщины поглотителя и строгому контролю за степенью его однородности. Так как при фотографической регистрации спектров возможно искажение соотношений интенсивностей отдельных флюктуаций длинноволновой тонкой структуры и истинного края поглощения [4] и величина этого искажения для разных участков спектра (а следовательно, и вид тонкой структуры спектра) зависит от толщины поглотителя (см. ниже, рис. 5), то работа, в зависимости от задач различных этапов исследования, проводилась при различных значениях плотности поглотителя. Удельная плотность вещества на единицу поверхности поглотителя контролировалась по весу. Поглотители готовились на желатине из мелкодисперсных порошков необлученного и подвергшегося нейтронному облучению веществ. Облучение уже готовых поглотителей оказалось неудобным, так как под влиянием возникавших в них при этом напряжений они разрушались. Поток нейтронов в одном из использованных реакторов — 10^{11} n см$^{-2}$ сек$^{-1}$, в другом — в пять раз больше. В обоих случаях основную часть нейтронов (~90 и 60%, соответственно) составляли тепловые и медленные ней-

троны. Энергия присутствовавших в потоке быстрых нейтронов — 2÷5 MeV. Имея в виду относительно высокую удельную активность германия после его облучения и особый интерес, который представляют вызванные облучением необратимые изменения в решетке вещества и их проявление в структуре рентгеновского спектра, мы исследовали рентгеновские спектры спустя 1—1,5 месяца после облучения.

На рис. 1, 2, 3 представлены усредненные по трем независимым спек-

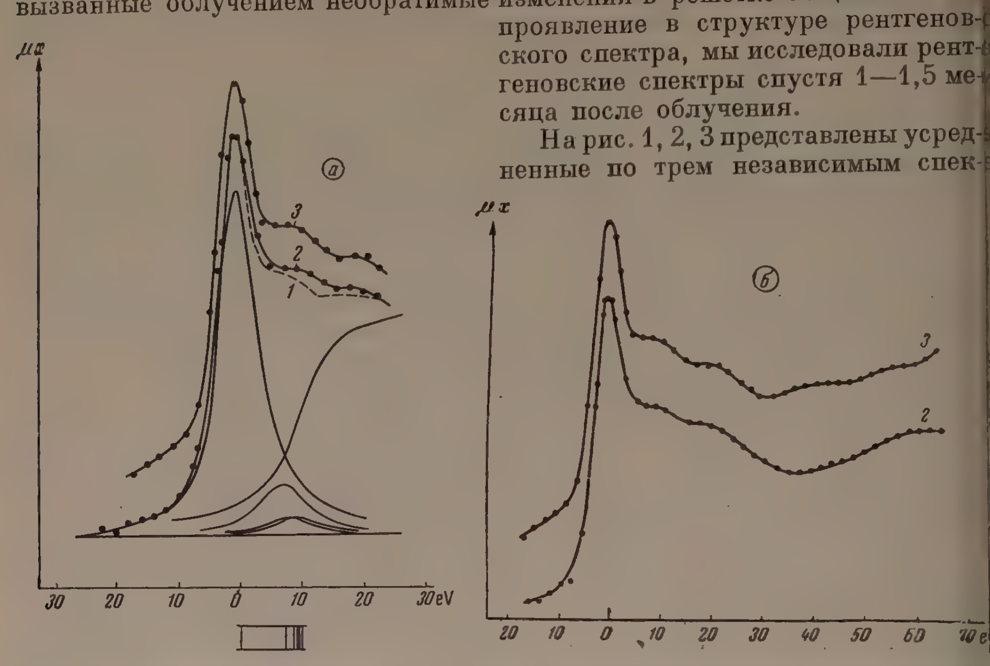


Рис. 1. Сопоставление тонкой структуры *K*-краев поглощения германия в необлученной и облученной нейтронами двуокиси и результаты расчета структуры спектров по методу [5]: *а* — область основного края поглощения; *1* — суммарная теоретическая кривая поглощения в области основного края, *2* — экспериментальные кривые для необлученной двуокиси, *3* — экспериментальные кривые для облученной двуокиси; *б*—общий вид тонкой структуры края поглощения. Толщина поглотителя 2,5 μ;

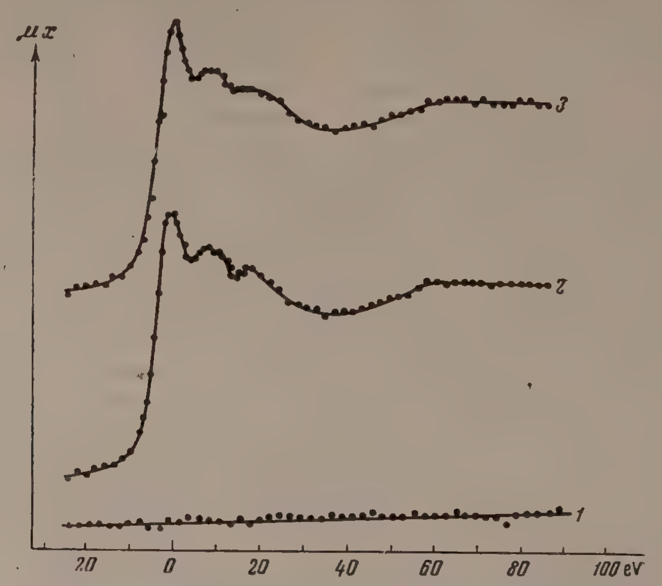


Рис. 2. Сопоставление тонкой структуры *K*-краев поглощения германия в необлученной и облученной нейтронами двуокиси при толщине поглотителя 10μ : *1*—изменение фона спектрограммы, *2* — *K*-край поглощения германия в необлученной двуокиси, *3* — *K*-край поглощения германия в облученной двуокиси

трограммам результаты, относящиеся к чистому германию и его двуокиси. Спектр поглощения, представленный на рис. 1,*а* и *б*, получен от поглотителей толщиной в 2,5 μ, остальные — от 10-микронных поглотителей. На первом же рисунке приведены результаты расчета *K*-края поглощения германия в необлученной двуокиси по методу, предложенному ранее одним из нас [5]. Устойчивость и воспроизводимость тонкой структуры *K*-края

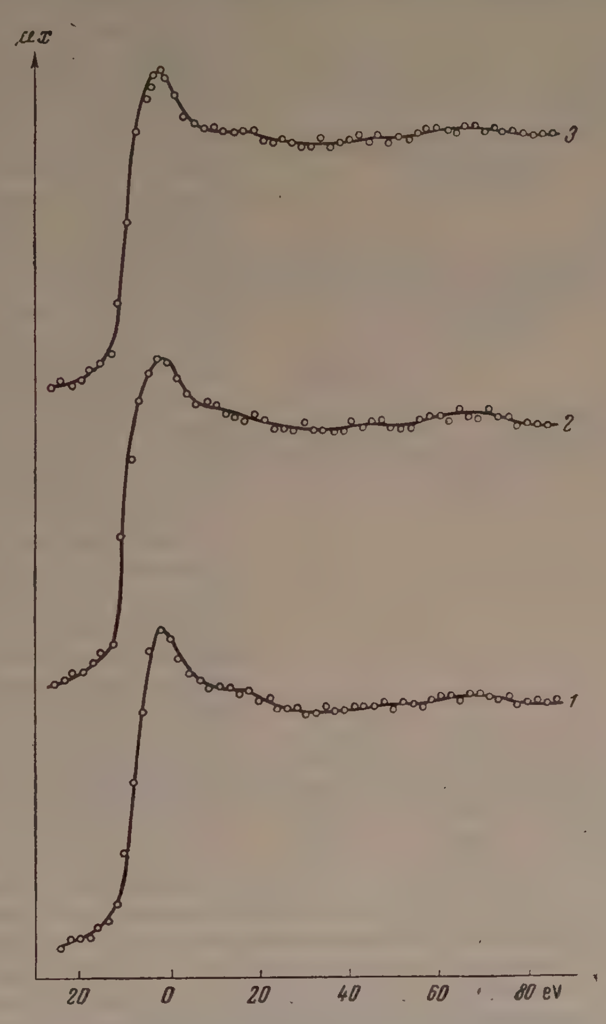


Рис. 3. Сопоставление *K*-краев поглощения германия до и после облучения вещества: *1* — рентгеновский *K*-спектр поглощения германия до облучения, *2* — рентгеновский *K*-спектр поглощения германия после облучения в потоке нейтронов с плотностью $\sim 10^{11}$ *n* см$^{-2}$ сек$^{-1}$, содержащем $\sim$ 90 % медленных нейтронов, *3* — рентгеновский *K*-спектр поглощения германия после облучения в потоке плотностью $\sim 5 \cdot 10^{11}$ *n* см$^{-2}$ сек$^{-1}$, содержащем $\sim$ 60 % медленных нейтронов. Толщина поглотителей 10 μ

поглощения германия при выбранной толщине поглотителя и степень ее изменения в зависимости от поверхностной плотности абсорбента иллюстрируются кривыми рис. 4 и 5. При получении каждой из кривых рис. 4 поглотитель изготовлялся заново.

Рассмотрение полученных результатов позволяет сделать следующие заключения.

1. Тонкая структура основного K-края поглощения германия в его двуокиси, так же как и в случае газообразных молекул галоидных соединений этого элемента ($GeCl_4$, $GeBr_4$) [6, 7], характеризуется наличием трех более или менее четко (в зависимости от толщины поглотителя) выраженных максимумов коэффициента поглощения и вполне удовлетворительно может быть рассчитана по методу [5]. Поэтому можно полагать, что остаются неизменными интерпретация этой структуры и, в частности, вывод о том, что появление третьего максимума коэффициента поглощения в пределах основного K-края поглощения элемента в двуокиси (особенно четко выявляющегося на спектрах от 10—12-микронных поглотителей) связано с так называемыми перекрестными переходами [8] K-электрона поглощающего атома.

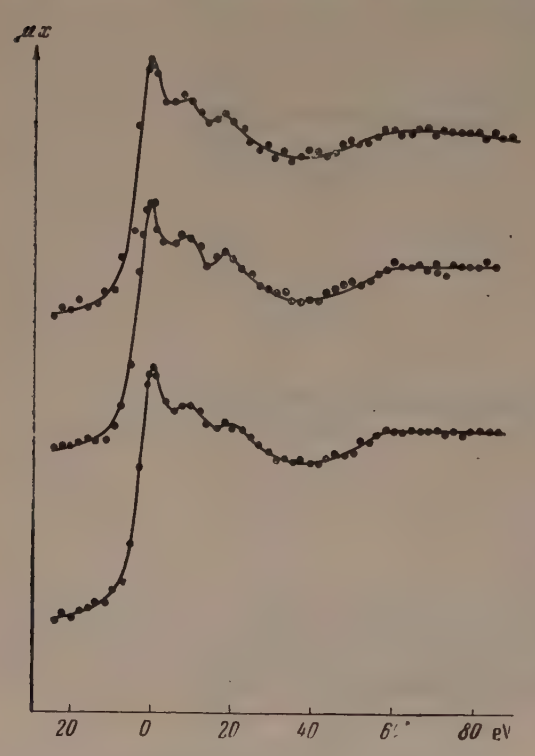


Рис. 4. Воспроизводимость тонкой структуры K-края поглощения германия в двуокиси в трех независимых опытах. Толщина поглотителя 10 μ

Подобно тому, как это наблюдается в других соединениях при их переходе из газообразного состояния в твердое, спектр поглощения германия в твердой двуокиси характеризуется меньшим, по сравнению с газообразными молекулами, значением параметра теории n^*, равным 1,16*. В спектре германия в твердой двуокиси это проявляется в более быстром ослаблении интенсивности последовательных селективных линий поглощения и большей (по сравнению с молекулами газов) протяженности основной серии линий поглощения.

2. Энергетическое положение длинноволновой границы K-края поглощения и соотношение интенсивностей первых двух флюктуаций коэффициента поглощения в пределах основного края в облученных и необлученных образцах двуокиси германия в пределах точности эксперимента остаются неизменными. Что же касается третьего максимума, то, как это видно из рассмотрения кривых, представленных на рис. 2 (полученных при наиболее благоприятных для выявления этого максимума условиях), облучение приводит к размытию этого максимума, т. е. к изменению его формы и интенсивности, на величину, превосходящую ошибку воспроизводимости опыта (рис. 4).

Наряду с указанными выше изменениями в длинноволновой структуре K-края поглощения германия в его двуокиси, в облученном образце наблюдается относительно небольшое по величине уменьшение амплитуды флюктуаций коэффициента поглощения в области так называемой далекой тонкой структуры. Однако следует иметь в виду, что условия проведения описанных экспериментов (получение спектра после длительной выдержки облученных образцов) не благоприятствуют наблюдению этого эффекта, роль которого непосредственно после облучения образца может быть более значительной.

* Например, в аналогичном спектре поглощения германия в газообразном $GeCl_4$ соответствующее значение $n^*=1,34$.

В чистом германии (рис. 3) изменение в структуре рентгеновского K-края поглощения элемента под влиянием нейтронного облучения либо вовсе не имеет места, либо в условиях наших опытов находится за пределами значений, которые могут быть достоверно определены.

3. В настоящем сообщении были доложены первые результаты проводившихся нами исследований влияния нейтронного облучения на тонкую структуру рентгеновского спектра атомов элементов в твердых телах. Они, конечно, отнюдь не исчерпывают вопроса и должны быть продолжены систематическими исследованиями, которые бы позволили охарактеризовать состояние веществ на первых этапах их жизни после об-

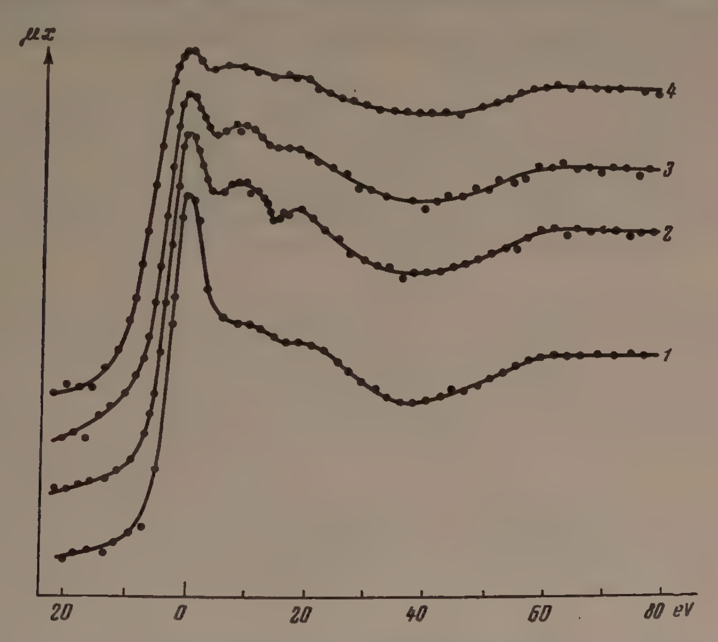


Рис. 5. Вид тонкой структуры K-края поглощения германия в двуокиси при различных значениях толщины поглотителя: *1* — 2,5 μ, *2* — 10 μ, *3* — 12 μ, *4* — 20 μ

лучения. Необходимо также выяснить влияние нейтронов различных энергий на тонкую структуру рентгеновского спектра, а также установить степень и характер структурных изменений образцов, исследуемых рентгеноспектрально. Только после этого можно будет с достоверностью интерпретировать полученные экспериментальные факты и сделать попытку связать их с изменениями в энергетической структуре веществ, подвергшихся облучению. Однако уже первые результаты, о которых мы доложили и, в частности то обстоятельство, что наибольшие изменения в структуре спектра поглощения германия в его двуокиси претерпевают третий максимум коэффициента поглощения, возникновение которого, согласно последним данным [9], не может быть объяснено переходами K-электронов только в пределах поглощающего атома в молекуле, указывают, как нам кажется, на связь обнаруженного эффекта в первую очередь с влиянием атомов «примеси», возникающих при захвате ядрами германия медленных нейтронов и необратимых нарушений (вакансий), появляющихся в решетке твердых тел под действием нейтронов с бо́льшими энергиями. Теми же явлениями, как известно, могут быть объяснены наблюдающиеся под влиянием облучения изменения проводимости этих веществ.

Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Захаров А. И., УФН, 57, вып. 4, 525 (1955).
2. Cauchois Y., C. R., 241, 942 (1955).
3. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Гильварг А. Б., Труды Инсти тута кристаллографии, вып. 6, 207 (195[illegible]).
4. Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР 82, 567 (1952).
5. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 2[illegible] 593 (1952).
6. Glaser H., Phys. Rev., 82, 616 (1951).
7. Нар утт К. И., Изв. АН СССР, серия физич., 20, 780 (1956).
8. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ 27, 521 (1954).
9. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., см. настоя щий номер журнала, стр. 1351.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXI, № 10 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. С. ИВОЙЛОВ и Н. Ф. ЛОСЕВ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА ПО ВТОРИЧНЫМ СПЕКТРАМ

Применению вторичных рентгеновских спектров для целей химического анализа посвящен ряд экспериментальных и обзорных работ как советских [1—5] и др., так и иностранных авторов [6—9] и др.

М. А. Блохин создал приемлемые для практических целей конструкции флуоресцентных спектрографов и рассмотрел теоретическую сторону вопроса использования вторичных спектров при количественном анализе [4, 5, 10].

Настоящая работа посвящена разработке методики количественного определения титана на отечественном флуоресцентном длинноволновом рентгеновском спектрографе конструкции М. А. Блохина. В качестве источника высокого напряжения использовался рентгеновский однокенотронный аппарат. Стабилизация высокого напряжения отсутствовала. Контроль за подаваемым на рентгеновскую трубку напряжением производился киловольтметром С-96.

Из существующих способов ведения количественного рентгеноспектрального анализа по вторичным спектрам нами был выбран способ внешнего стандарта [10]. Аналитической линией служила K_{α_1}-линия титана, получаемая во втором порядке отражения. Ширина регистрационной щели составляла 0,2 мм. Спектр титана возбуждался излучением хрома, электролитически нанесенного на зеркало медного анода. Напряжение на рентгеновской трубке было 24 kV при силе тока в 15 mA.

Анализируемый на титан материал представлял собой руду или продукты ее переработки. Предварительное ознакомление с минеральным составом и с данными оптического спектрального анализа этого материала выявило значительное его разнообразие, определяемое как месторождением, так и способом переработки исходной руды.

Определенная навеска подвергаемого анализу материала наносилась с жидким желатиновым клеем на алюминиевую пластинку — излучатель. После просыхания слой материала на излучателе прессовался на гидравлическом прессе при давлении 100—150 кг см$^{-2}$ и затем прокаливался до выгорания клея. Таким образом на излучателе получался очень гладкий, равномерный и прочный слой анализируемого материала.

Применение для анализа способа внешнего стандарта требовало предварительного выяснения степени влияния на результаты анализа некоторых факторов, обусловленных условиями получения спектра титана и составом анализируемых проб. В специальных опытах нами было выяснено влияние факторов, определяемых стабильностью работы рентгеновской трубки, стандартностью нанесения материала на излучатель, эффектами селективного возбуждения и поглощения и составом анализируемого материала. Результаты этих опытов сводятся к следующему.

1. В процессе работы аппарата высокое напряжение на рентгеновской трубке колебалось в пределах 24$\pm$0,5 kV от первоначального своего значения в 24 kV. Это приводило к разбросу в скорости счета при регистрации интенсивности K_{α_1}-линии титана, не превышающему 3—4% от измеряемой величины.

2. Указанный выше способ приготовления образцов для анализа по
зволяет добиться хорошей их стандартизации. Разброс в скорости счета
полученный при регистрации интенсивности линии титана с 10 образцов
излучателей, не превышал 4—5% регистрируемой величины.

3. Эффекты селективного возбуждения и поглощения, обусловленные наличием в пробах железа и кальция, оказывают существенное искажающие влияние на результат анализа.

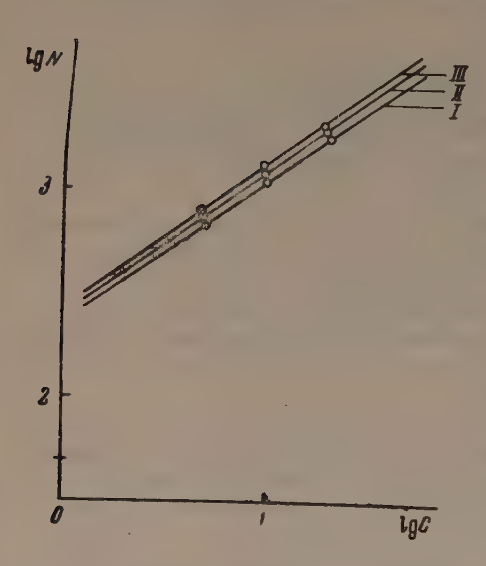


Рис. 1. Влияние железа на интенсивность линии титана: I — 0% Fe, II — 30% Fe, III — 60% Fe

В препаратах с одинаковым содержанием титана увеличение железа от 0 до 30% повышает интенсивность линии титана примерно на 10% (рис. 1), а увеличение кальция от 0 до 30% снижает интенсивность линии титана примерно на 30% (рис. 2).

4. Плотность наполнителя — вмещающей анализируемый элемент среды — сказывается на интенсивности K_{α_1}-линии титана в более значительной степени, чем все остальные обсужденные выше факторы. С увеличением плотности наполнителя примерно от 2 до 4,5 г см$^{-3}$ интенсивность аналитической линии при прочих равных условиях падала в 2—3 раза.

Проведенное исследование степени влияния различных факторов на интенсивность K_{α_1}-линии титана дает основание предполагать, что непосредственный анализ рудного материала по способу внешнего стандарта невозможен. Действительно, наши опыты по определению содержания титана непосредственно в рудном материале привели к результатам, отличающимся от данных химического анализа на 60—100%. Не приводя результатов этих определений, покажем здесь только характер зависимости интенсивности линии титана от его содержания в проанализированных пробах (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что интенсивность аналитической линии по-разному зависит от его концентрации для групп проб, взятых с разных месторождений. Кроме того, кривые I и II этого рисунка указывают на отсутствие прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью линии титана и его концентрацией.

Для того чтобы иметь возможность применить способ внешнего стандарта для указанных материалов, нами было использовано сведение последних к постоянному составу — разведение буфером. В каче-

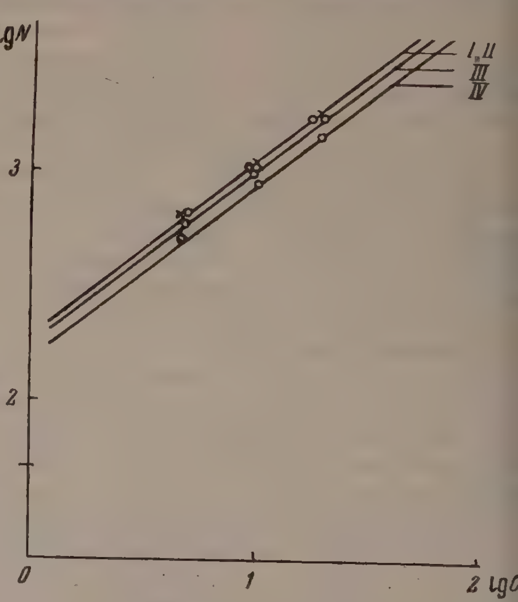


Рис. 2. Влияние кальция на интенсивность линии титана: I — 0% Ca, II — 5% Ca, III — 15% Ca, VI — 30% Ca

стве буфера была выбрана руда, состоящая в основном из кварца (до 70% SiO_2).

В качестве стандартов использовались препараты, приготовленные последовательным разведением ильменита указанным буфером. Аналитический график, построенный по этим стандартам, приведен на рис. 4.

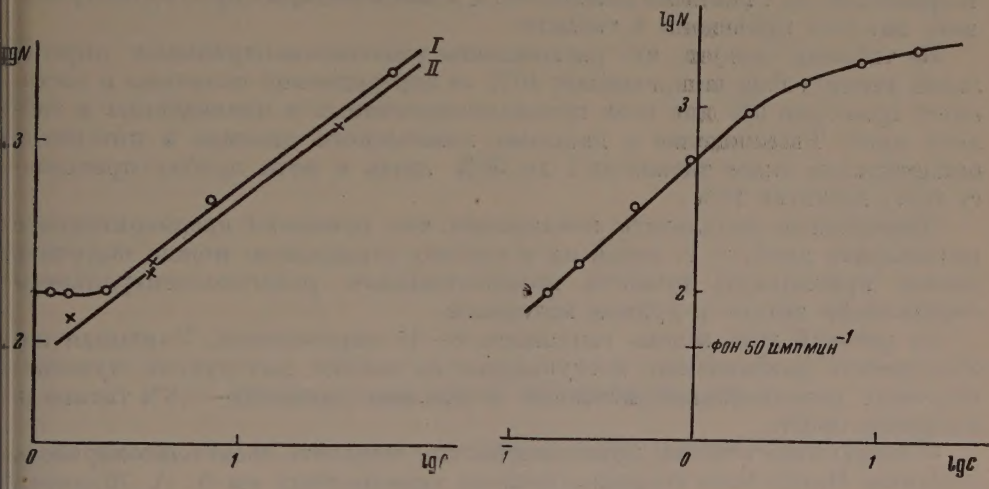


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии титана от его содержания в различных породах

Рис. 4. Аналитический график

Результаты количественного рентгено-спектрального определения титана и сравнение их с данными химического и спектрального анализов

	№ проб	TiO_2 (%), по данным анализов						Разброс рентгено-спектр. определения, %	Расхождение рентг. спектр. определений, %	
		рентгеноспектрального				химического	спектрального		с химич.	со спектр.
		1	2	3	среднее					
1	32	3,8	3,5	3,2	3,5	3,72	3,7	5,7	5,9	5,4
2	33	1,4	1,5	1,6	1,5	1,48	—	4,7	1,4	—
3	35	3,2	3,1	2,9	3,1	3,60	—	3,2	13,9	—
4	36	25	26	25	25	27,5	23	0,12	9,1	8,7
5	37	2,5	2,3	2,0	2,3	2,45	2,5	7,4	6,1	8,7
6	38	1,6	1,3	1,3	1,4	1,45	—	12,1	3,4	—
7	40	1,7	1,5	1,5	1,6	1,87	—	6,3	14,5	—
8	47	7,2	7,0	7,4	7,2	7,20	6,9	2,8	0,0	4,4
9	52	1,7	1,5	1,9	1,7	1,47	—	8,8	15,6	—
10	54	53	52	52	52	55,0	—	0,6	5,5	—
11	55	2,3	2,2	2,3	2,3	2,21	—	1,3	4,5	—
12	56	7,7	7,5	—	7,6	7,33	—	1,3	3,7	—
13	81	46	44	40	43	43,6	—	4,7	1,4	—
14	83	3,2	3,2	3,0	3,1	3,08	—	3,2	0,7	—
15	85	44	45	42	44	47,4	—	1,6	7,2	—
16	86	1,2	1,2	1,2	1,2	1,18	—	0,0	1,1	—
17	87	9,6	10,2	9,8	9,8	9,50	—	2,0	3,2	—
18	122	13	14	14	14	15,3	—	2,1	8,5	—
19	123	3,3	3,0	3,2	3,2	3,20	—	3,1	0,0	—
20	124	0,9	0,8	0,8	0,8	0,92	—	3,8	13,0	—
21	128	3,2	3,3	3,1	3,2	2,79	2,1	2,2	14,7	52,0
22	169	37	38	33	36	38,0	48	5,6	5,3	25,0
23	171	3,3	3,2	3,2	3,2	3,15	3,2	0,0	1,6	0,0
24	246	57	49	50	52	52,0	—	9,6	0,0	—
25	252	39	42	41	41	43,8	36	2,5	6,4	13,7

Примечание. Результаты химического и спектрального анализов характеризуются средней относительной ошибкой соответственно 1-2 и 10-12%.

Проведенное исследование в разбавленных пробах показало, что удовлетворительное совпадение результатов рентгеноспектрального определения титана с данными химического анализа наступает для всех видов анализируемого материала при пятикратном его разбавлении.

Результаты определения титана в пятикратно разбавленных пробах и сравнение их с данными химического, а для некоторых проб и спектрального анализа приведены в таблице.

Из таблицы следует, что расхождение рентгеноспектральных определений между собой не превышает 10% от определяемой величины и составляет примерно 5% для всех проанализированных и приведенных в таблице проб. Расхождение с данными химического анализа в интервале концентрации окиси титана от 1 до 50% лишь в пяти пробах превышает 10%, достигая 16%.

Приведенные результаты показывают, что, применяя предварительное разбавление проб, т. е. сводя их к составу стандартов, можно получить вполне приемлемую точность количественного рентгеноспектрального определения титана в рудном материале.

За рабочий день можно выполнить 8—10 определений. Учитывая необходимость разбавления поступающих на анализ материалов, чувствительность разработанной методики составляет около 0,7—0,8% титана в исходной пробе.

В заключение считаем приятным долгом выразить свою благодарность студентке Иркутского государственного университета им А. А. Жданова Г. М. Скрипкиной, принимавшей участие в проведении экспериментальной части настоящей работы.

Выводы

Для интервала концентрации окиси титана от 1 до 50% разработана методика количественного рентгеноспектрального определения титана по вторичным спектрам по способу внешнего стандарта. Точность методики характеризуется средней относительной ошибкой, не превышающей 10%. Чувствительность составляет 0,7—0,8%, экспрессность — 8 —10 анализов за рабочий день.

Иркутский гос. институт
редких металлов

Цитированная литература

1. Борисов Н. Д., Фогель Я. М., ЖЭТФ, 5, 744 (1935).
2. Борисов Н. Д., Фогель Я. М., ЖТФ, 7, 931 (1937).
3. Борисов Н. Д., Фогель Я. М., ЖТФ, 17, 599 (1947).
4. Блохин М. А., Завод. лабор., 16, 681 (1950).
5. Блохин М. А., Завод. лабор., 16, 941 (1950).
6. Birks L. S., Brooks E. J., Anal. Chem., 22, 1017 (1950).
7. Birks L. S., Broos E. J., Fridman H., Anal. Chem., 25, 5, 692 (1953).
8. Liebhafcky Herman A., Anal. Chem., 26, *1*, 26 (1954).
9. Campbell William J., Carl. Howard F., Anal. Chem., 26, 5, 800 (1954).
10. Блохин М. А., Диссертация. —Ростов н/Д., 1954.

Материалы I Совещания
по спектроскопии светорассеивающих сред
(Москва, 29—30 марта 1956 г.)

По инициативе Комиссии по спектроскопии Академии наук СССР 29—30 марта 1956 г. в Москве состоялось I Совещание по спектроскопии светорассеивающих сред.

В Совещании приняли участие представители ряда научных организаций Москвы, Ленинграда и Минска. Все доклады сопровождались оживленной дискуссией, отчетливо выявившей актуальность поставленных на обсуждение вопросов.

Помимо публикуемых ниже на Совещании были заслушаны доклады:

К. С. Шифрин. Современное состояние вопроса о рассеянии света крупными частицами,

К. С. Ляликов, В. В. Кольцов и И. Н. Белоногова. Задачи исследования спектров отражения земной поверхности,

В. А. Тимофеева. Световое поле в сильно рассеивающих средах,

Г. В. Розенберг. Рассеяние света в двухмерном коллоиде и оптические свойства мономолекулярных и полупрозрачных металлических покрытий.

По поручению Совещания подготовка материалов к печати осуществлена Г. В. Розенбергом.